PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 10 — 15. Mai 1935. Redaktionsschluß für Nr. 12 am 1. Juni 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Einsporn, Photozelle am Verstärker. S. 347.

G. Sachße, Der Kerreffekt von Chlorderivaten des Methans, Äthans und Äthylens. S. 357.

A. Smits, Innere Gleichgewichte in den festen Phasen III. S. 367.

F. H. Müller und P. Mortier, Dielektrisches Verhalten von Alkoholen und Äther in verschiedenen Lösungsmitteln. S. 371.

Besprechungen:

F. Kluge, Aloys Müllers Philosophie der Mathematik und der Naturwissenschaften. S. 377.

E. Fermi, Molecole e Cristalli. S. 378.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 35. Teil B. S. 378.

Nachrichten. S. 378.

ABHANDLUNGEN.

Photozelle am Verstärker.

Von E. Einsporn.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

In einer gemeinsam mit Herrn Schönrock angestellten und demnächst im Druck erscheinenden Untersuchung über eine lichtelektrische Halbschattenmethode zur Messung der Rotation, insbesondere für ultraviolettes Licht, ergaben sich bei der Verwendung einer Photozelle in Verbindung mit einem Verstärker Fragen grundsätzlicher Natur. Die Verbindung der Photozelle mit einem Verstärker hat noch nicht die verdiente Beachtung ihrer Besonderheiten gefunden, da die abzuhandelnden Ergebnisse sonst wohl von anderer Seite schon mitgeteilt worden wären.

Solange die zu bestimmenden Lichtenergiedifferenzen genügend groß bleiben, wird die Frage nach Empfindlichkeit und Dunkelwiderstand der Zelle kaum eine Bedeutung erlangen und ein in den Zellenkreis eingeschaltetes Galvanometer zum Messen der Photoströme ausreichen. Sobald es sich aber um die Bestimmung von lichtelektrischen Strömen handelt, die unter 10^{-10} A liegen und bis 10^{-15} A noch messend verfolgt werden sollen, werden die an einem im Zellenkreis eingeschalteten, passend gewählten hochohmigen Widerstande sich ausbildenden Spannungsschwankungen ermittelt, und zwar entweder direkt durch ein Elektrometer oder indirekt über einen geeigneten Verstärker, dessen am Galvanometer abgelesene Anodenströme in Beziehung zu den Photoströmen bzw. ihren Spannungsschwankungen gebracht werden. Man hat meist die bequemere Handhabung der letzten Art der subtileren Elektrometermethode vorgezogen, nachdem die Hauptrichtlinien für den Bau eines geeigneten Verstärkers festgelegt worden waren. Eine der wichtigsten dieser Vorschriften ist die Herabsetzung der Glühdrahtbelastung, weil dadurch eine ruhigere Elektronenemission, bessere, d. h. stabilere Temperaturverhältnisse des Verstärkerrohres und damit ein ruhiges Arbeiten erzielt wird, das bei besonders kleinen Gitterspannungsschwankungen die Hauptbedingung ist. Solange es nur auf die Einstellung des gleichen Anodenstromes ankommt, d. h. die gleiche Lichtintensität festzustellen gilt, kurzum, solange es sich um das Prinzip einer Nullmethode handelt, darf diese Belastungsverminderung des Glühdrahtes ohne jeden Zweifel durchgeführt werden, nicht aber dann, wenn es sich um direkten Vergleich von Lichtintensitäten handeln würde. Denn es ist die für diesen Fall notwendige Proportionalität zwischen Anoden- und Photoströmen oder kurz die Konstanz der Verstärkung zunichte gemacht. Diese Konstanz ist bei guten Verstärkerröhren für einen mehr oder weniger großen Bereich der Steuergitterspannung im allgemeinen nur bei normaler Belastung des Glühdrahtes vorhanden. Die Aufgabe dieser Zeilen soll es sein, einen gangbaren Weg zu zeigen, um auch bei Intensitätsvergleichen und verminderter Heizenergie des Glühdrahtes richtige Meßergebnisse zu erzielen. Da infolge der unternormal glühenden Kathode außer einer hinreichenden Stabilität der Arbeitsweise des Verstärkerrohres noch eine fast unbegrenzte Vermehrung seiner Lebensdauer erreicht ist, erhält das Aggregat den Charakter einer zeitlich stabilen Anordnung. Ihre Eichtabelle, die die

Verstärkung in Abhängigkeit von der Anodenstromänderung enthalten wird, braucht, wenn einmal aufgestellt, daher nur von Zeit zu Zeit durch Stichproben kontrolliert zu werden. Es bedeutet offenbar schon einen schätzenswerten Gewinn, daß mittels der geeichten Anordnung die in ihr enthaltene Zelle selbst, also im eingebauten oder Verwendungszustande, hinsichtlich ihrer Daten der spektralen Empfindlichkeitsverteilung und des Dunkelwiderstandes überprüft werden kann.

Meßanordnung.

Sie ist im allgemeinen die bekannte Verbindung zwischen der lichtelektrischen Zelle Z (Abb. 1) und einem Verstärkerrohr D besonderer

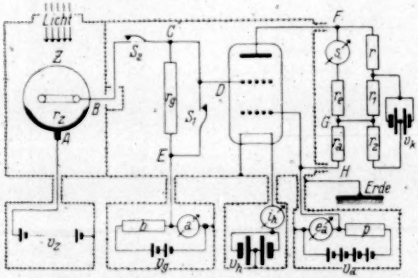

Abb. 1. Anordnung der Verbindung Photozelle-Verstärker zur quantitativen Bestimmung des Vergleichs von Lichtstärken.

Eigenschaften, dessen Gitterkreis vom Photostrom gesteuert wird. Haußer, Jaeger und Vahle[1]) haben diese Röhren bei der Firma Siemens & Halske als Type T 113 zuerst entwickelt und zum Bau eines Röhrenvoltmeters verwendet. Da kleine Photoströme (j) gemessen werden sollen, ist Hauptbedingung, daß das zu wählende Verstärkerrohr in dem geeigneten Bereiche der Steuergitterspannung (e_g) Gitterströme (i_g) an sich (d. h. bei abgeschalteter Zelle, geöffnetem Schalter S_2) besitzt, die so gering wie nur erzielbar sind. Sie bewegen sich in diesen Spezialröhren von einigen 10^{-13} A bis zu 10^{-15} A herab. Erreicht wurde diese Eigenschaft durch die Beachtung folgender praktischen Forderungen hinsichtlich der Ausführung. Die Isolation zwischen Steuergitter und Glühkathode muß außerordentlich hoch sein. Es ist daher für sich allein und vom üblichen Röhrensockel am weitesten entfernt durch die Röhrenwandung hindurchgeführt, und diese Durchtrittsstelle ist besonders geschützt. Das Vakuum muß das denkbar beste sein und ferner eine Ionisation der nie vermeidbaren geringsten Gasspuren durch Verwendung niedriger Anodenspannungen (nicht über 7 Volt) unterbunden sein. Daher verlangt die letzte Forderung die Ausbildung des Rohres als Doppelgitterröhre; es kommt das sog. Raumladegitter noch hinzu. Wegen dieser hohen Ansprüche sind solche Röhren recht teuer, und manches Rohr, das höchste Erfüllung all dieser Forderungen aufweist, jedoch wegen nicht genügender Geradlinigkeit der Charakteristik im Gitterspannungs-Arbeitsgebiete ausfallen mußte, braucht fortan nicht als verloren zu gelten, da diese Eigenschaft, wie einleitend ausgeführt, nicht mehr absolut notwendig ist. Eine der Type T 113 ähnliche Röhre, deren Steuergitterisolation auf andere Weise erreicht ist, wird seit einigen Jahren von der Firma Loewe-Radio in Berlin-Steglitz hergestellt.

Es erlaubt S_2 die von der Batterie v_z gesteuerte Photozelle Z mit dem Dunkelwiderstand r_z schnell an den Gitterkreis an- bzw. von ihm abzuschalten, während S_1 ein rasches Kurzschließen des Gitterableitewiderstandes r_g ermöglicht. Die Schalter werden nur bei den vorbereitenden und zur Ermittlung der Eichtabelle dienenden Messungen gebraucht. Sonst bleibt S_1 stets geöffnet und S_2 geschlossen; letzterer wird dann besser noch durch einen angelöteten Draht ersetzt, wobei zu beachten ist, daß dieser wie überhaupt alle festen Verbindungen säurefrei gelötet werden muß. Um Gleitkontakte möglichst zu vermeiden, ist im Heizkreise der übliche Schalter fortgelassen. Öffnen und Schließen des Stromes erfolgt hier direkt an der Klemmschraube des Meßinstrumentes. Das gleiche gilt für das Ein- und Ausschalten der Steuergitter- bzw. Anoden-Grundspannung, v_g bzw. v_a. Die Akkumulatoren können von kleiner Kapazität sein mit Ausnahme derjenigen der Heizbatterie v_h. Alle stromführenden Teile, ausgenommen der Verstärkerausgang, sind in geerdeten Metallkästen untergebracht und die in sie hineinführenden Zuleitungen metallisch umhüllt, um die Anordnung vor äußeren elektromagnetischen Wechselfeldern zu schützen. Besondere Sorgfalt ist der Isolation der Verbindung der Ringelektrode der Zelle mit dem Steuergitter zu schenken, d. h. dem Wege BCD bzw. CE. Diese Drahtleitung mit dem hochohmigen Widerstande r_g (Spezial-Hochohm-Konstant der Firma Siemens & Halske) ist luftisoliert und nur bei A, E und D gehalten. Ihr Durchtritt durch die Wand des Zellenkastens erfolgt demnach in Luft, und seine Öffnung ist ferner gegen den Durchgang des Lichtes vom Glühdraht her abgeschirmt. Die Glasteile der Zelle zwischen A und B und

1) Karl Wilhelm Haußer, Robert Jaeger u. Wilhelm Vahle, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **2**, 325, 1922.

die Glaswand der Verstärkerröhre um die Durchführung des Steuergitters sind mit Alkohol gut zu säubern.

Die zur Eichung dienenden elektrischen Daten des Verstärkers müssen hinreichend genau einstellbar sein. Zu dem Zwecke wurden Gitter- (e_g) und auch Anodenspannung (e_a) aus den bezüglichen Grundspannungen (v_g und v_a) mittels eines Potentiometers gewonnen, wobei der eine Teilwiderstand der feste innere des Meßinstruments und der andere ein variabler, aus einem Stöpselrheostaten (b bzw. p) gebildeter ist. Der für diese Zwecke sonst übliche recht bequeme Ruhstratwiderstand ist hier nicht am Platze, denn die der hohen Gitterkreisempfindlichkeit wegen notwendige Kontaktsicherheit ist beim gleitenden Schieber durchaus nicht vorhanden. Auch sind sehr kleine erzwungene Spannungsdifferenzen Δe_g aus den bekannten gestöpselten Widerständen rechnerisch wesentlich genauer zu erhalten als durch Ablesung des Instrumentes a (Abb. 1). Bezeichnet nämlich a seinen inneren Widerstand, so gilt sehr angenähert

$$\Delta e_g = \frac{a \cdot \Delta b}{(a+b)^2} \cdot v_g , \qquad (1)$$

wobei Δb den Unterschied zwischen den b-Werten angibt, welche die beiden Δe_g begrenzenden e_g-Beträge bestimmen; und zwar entspricht einer Zunahme von b um Δb ein Anwachsen von e_g um Δe_g, d. h. der negative Spannungswert e_g ändert sich nach dem Werte Null hin. Zu einer Abnahme des Betrages b um Δb gehört ein Kleinerwerden des e_g-Wertes um Δe_g, d. h. die negative Spannung e_g wird noch stärker negativ. Der Wert v_g wird für $b = 0$ direkt am Instrument abgelesen.

Wie die Spannungsverhältnisse des Verstärkereingangs durch bekannte Widerstände definiert sind, so geschieht es auch mit den Stromverhältnissen seines Ausgangs. Eine geeignete Schaltung von 5 Stöpselrheostaten r, r_1, r_2, r_e und r_a in Verbindung mit dem inneren Widerstand s eines Spiegelgalvanometers erlaubt den Anodenstrom direkt zu messen bzw. mittels einer Gegenspannung v_k seine Kompensation festzustellen. Um gleiche Verhältnisse zu schaffen, muß in beiden Fällen der gesamte Widerstand zwischen F und H derselbe sein. Er sei stets gleich s gewählt, also entsprechend dem Fall, als ob nur das Galvanometer im Anodenkreis wäre.

Für die direkte Messung des Anodenstroms ($r_e = 0$, $r_1 = 0$ und $r_2 = \infty$) gilt dann

$$r_a = \frac{s^2}{s+r} , \qquad (2)$$

und der Anodenstrom selbst ist

$$i_a = \frac{s+r}{r} \cdot i_e \cdot n = i_e \cdot n , \qquad (3)$$

wobei n die Anzahl der vom Lichtzeiger des Spiegelgalvanometers überstrichenen Skalenteile (1 Skalenteil = 1 mm) und i_e der Stromwert für einen einzigen Skalenteil ist. Für unser Drehspulinstrument der Firma Siemens & Halske gilt

$$s = 9081\ \Omega$$

und

$$i_e = 2{,}137 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{A}$$

(d. h. für $n = 1$ mm Ausschlag auf einer Skala in 3,460 m Entfernung).

Im Falle der Kompensation ist es besonders bei größeren Anodenströmen die Aufgabe des Widerstandes r_e, über einige Stufen von ihm das Spiegelgalvanometer vor jeder Messung aus dem unempfindlichen ($r_e = 100000\ \Omega$) in den empfindlichen ($r_e = 0$) Zustand überzuleiten, um Beschädigungen des Instruments zu verhüten. Ferner gilt hier im Falle der Kompensation

$$r_a = \frac{s^2}{s + r + \dfrac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}} .$$

Dieser Ausdruck führt auf die Gleichung (2), wenn, wie wir auch praktisch durchführen werden, $r_1 \ll r$ ist. Zwischen F und G befinden sich noch ein Stromschlüssel und ein Stromwender, die nicht in die Abb. 1 eingezeichnet worden sind.

Arbeitsspannung.

Für die Arbeitsweise hochqualifizierter Verstärkerröhren ist die genaue Kenntnis der Größenordnung ihrer Gitterströme und deren Änderung mit der Gitterspannung Grundbedingung. Bekanntlich ist es das Merkmal der Kurve $i_g = f(e_g)$, mit wachsendem e_g-Werte an einer bestimmten, noch negativen Steuerspannung e_{g_0} aus dem negativen ins positive Gitterstromgebiet zu treten; d. h. für diesen Wert e_{g_0} ist i_g gleich Null. Da bei dieser Gittervorspannung etwa vorhandene mechanische oder thermische Unstetigkeiten von r_g an r_g selbst keine die Messung störenden Spannungsschwankungen hervorzurufen vermögen, wird das Rohr mit dieser Gittervorspannung als Arbeitsspannung betrieben und die Photozelle Z so an den Gitterwiderstand r_g angeschlossen, daß wachsender Photostrom die Steuerspannung e_{g_0} verringert, weil die negativen Gitterströme nicht so schnell und über alles Maß zunehmen wie die positiven.

Macht die Aufnahme der Gitterstromcharakteristik dieser hochwertigen Spezialröhren wegen der Kleinheit der Gitterströme große Mühe, so ist dies ganz besonders der Fall, wenn die Emission des Glühdrahtes durch Verminderung der Heizenergie wesentlich herabgesetzt wird. Das bekannte Türmcheninstrument versagt hier ganz, ebenso die direkte Benutzung des Spiegelgalvanometers. Als eine recht bequeme und sichere Methode hat sich die folgende indirekte erwiesen.

Die Zelle Z sei durch Öffnen von S_2 abgeschaltet und auch S_1 zunächst geöffnet. Ein beliebiger Widerstand b werde eingestellt; zu diesem gehört dann eine gewisse Gittervorspannung e_g. Es fließt daher ein bestimmter Anodenstrom i_a und ein bestimmter Gitterstrom i_g. Dieser erzeuge nun längs r_g einen gewissen Spannungsabfall Δe_g, und die Bestimmung[1]) von

$$i_g = \frac{\Delta e_g}{r_g}$$

ist somit auf diejenige von Δe_g zurückgeführt. Es werde nun der zu i_a gehörende, ihm proportionale, durch s fließende Teilanodenstrom kompensiert. Wird jetzt S_1 geschlossen, so ist die Kompensation gestört, da sich nämlich i_g und demnach auch i_a hierbei geändert haben. Durch eine Änderung um einen gewissen meßbaren Betrag Δb, wobei einer Vermehrung das positive Vorzeichen beizulegen ist, kann man die gestörte Kompensation wieder herstellen, so daß jetzt bei geschlossenem S_1 derselbe Gitterstrom i_g fließen muß wie vorher bei geöffnetem Schalter. Folglich ist die zu diesem Δb nach der Gleichung (1) gehörende Spannungsdifferenz Δe_g auch gleich dem beim Fließen von i_g durch r_g an r_g erzeugten Spannungsabfall, d. h. es ist

$$i_g = \frac{a \cdot \Delta b}{(a+b)^2} \cdot \frac{v_g}{r_g},$$

wobei das Vorzeichen von i_g durch das von Δb bestimmt wird.

Da kleinen Änderungen von e_g die zugehörigen des Anodenstroms hinreichend proportional sind, so ist der zu einem die Gittervorspannung e_g bestimmenden b-Werte gehörende Gitterstrom durch die Beziehung

$$i_g = \frac{a \cdot \Delta b \cdot v_g}{(a+b)^2 \cdot r_g} \cdot \frac{\delta n}{\Delta n} \qquad (4)$$

festgelegt. Hierbei bedeutet Δn den Ausschlag des Lichtzeigers aus der Kompensationslage, die bei geöffnetem S_1 und dem Widerstande b hergestellt ist, in die Lage, welche durch den Widerstand $b + \Delta b$ erzeugt wird. δn ist der Unterschied der Ausschläge in der Kompensationslage bei geschlossenem und bei geöffnetem Schalter S_1. Der Gitterstrom i_g hat nun das Vorzeichen dieser Differenz δn, sofern dafür gesorgt ist, daß einer Zunahme des b-Wertes um Δb, demnach einem Wachsen des Anodenstromes, ein Wandern des Lichtzeigers nach größeren Zahlen hin entspricht (durch entsprechende Stellung des Stromwenders).

Auf diese Weise sind für die benutzte Verstärkerröhre T 113 bei einer Heizstromstärke von nur 0,080 A (statt normal 0,114 A) und bei einem konstanten $\Delta b = +20\ \Omega$ folgende Daten für δn und Δn ermittelt worden, aus denen sich dann nach der Gleichung (4) die in der letzten Spalte angegebenen Werte für i_g berechnen.

Steuergitter:

$v_g = 4{,}20$ Volt, $\quad a = 5000\ \Omega$,
$\Delta b = +20\ \Omega$, $\quad r_g = 2{,}58 \cdot 10^{10}\ \Omega$.

Glühkathode:

$i_h = 0{,}080$ A.

Anode:

$e_a = 6{,}21$ Volt, $\quad r = 10000\ \Omega$, $\quad r_1 = 50\ \Omega$,
$r_e = 0$, $\quad r_a = 4986\ \Omega$.

b in Ω	e_g in Volt	δn in mm	Δn in mm	i_g in A
1000	− 3,5	− 6,46	157	$-1{,}86 \cdot 10^{-14}$
1176	3,4	− 8,16	181	$-1{,}93 \cdot 10^{-14}$
1364	3,3	− 8,56	203	$-1{,}70 \cdot 10^{-14}$
1562	3,2	− 11,0	228	$-1{,}82 \cdot 10^{-14}$
1774	3,1	− 12,9	254	$-1{,}81 \cdot 10^{-14}$
2000	3,0	− 16,0	281	$-1{,}89 \cdot 10^{-14}$
2241	2,9	− 18,0	305	$-1{,}84 \cdot 10^{-14}$
2500	2,8	− 19,0	328	$-1{,}84 \cdot 10^{-14}$
2778	2,7	− 21,2	356	$-1{,}90 \cdot 10^{-14}$
3077	2,6	− 21,5	378	$-1{,}42 \cdot 10^{-14}$
3400	2,5	− 19,6	402	$-1{,}13 \cdot 10^{-14}$
3750	2,4	− 17,2	416	$-8{,}81 \cdot 10^{-15}$
4130	2,3	− 13,4	422	$-6{,}17 \cdot 10^{-15}$
4545	2,2	− 6,1	433	$-1{,}98 \cdot 10^{-15}$
5000	2,1	− 1,7	439	$-0{,}31 \cdot 10^{-15}$
5500	2,0	+ 5,0	433	$+1{,}71 \cdot 10^{-15}$
6053	1,9	+ 10,5	425	$+3{,}29 \cdot 10^{-15}$
6667	1,8	+ 52,0	419	$+1{,}49 \cdot 10^{-14}$

Die zu diesen Tabellenwerten gehörende Kurve $i_g = f(e_g)$ schneidet die Gerade $i_g = 0$ an der Stelle $e_{g_0} = -2{,}10$ Volt, der Arbeitsspannung.

Einen weiteren wichtigen Aufschluß über die Arbeitsweise der Verstärkerröhre vermittelt uns Größe und Verlauf der Steilheit im Arbeitsgebiet dieser Kurve, d. h. auf der negativ gerichteten

1) Die hier in Frage kommende Kompensationsmethode zur Messung schwacher Ströme von R. Jaeger, Zeitschr. f. Phys. **52**, 627, 1929, wurde nicht angewendet. Sie benutzt einen Urankompensator, der aus einem von H. Behnken, Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 3, 1927 und Strahlenther. **26**, 79, 1927, in die Röntgendosimetrie eingeführten Stromstandard entwickelt wurde.

Seite von e_{g_0}. Der reziproke Wert dieser Steilheit, die Gitterimpedanz,

$$\frac{de_g}{di_g} = R_g$$

ist für die Arbeitsspannung am kleinsten, und zwar etwa $3 \cdot 10^{13}\ \Omega$. Da $r_g = 2{,}58 \cdot 10^{10}\ \Omega$ nur rund 1 Promille von R_g ist, so muß im Falle der Gittersteuerung durch den Photostrom sein ganzer Betrag bis auf etwa 1 Promille durch r_g fließen und eine hinreichende Steuerung des Gitters besorgen. Somit gilt die Beziehung

$$j = \frac{\Delta e_g}{r_g}, \tag{5}$$

wobei Δe_g die durch den Photostrom j erzeugte Änderung der Steuergitterspannung aus dem Werte e_{g_0} für $j = 0$ (dunkle Zelle) in eine negativere Gitterspannung e_g bedeutet.

Verstärkung.

Die Untersuchung des Verstärkereingangs, d. h. der Gitterstromcharakteristik $i_g = f(e_g)$, ließ uns die Bedingungen für die richtige Arbeits-

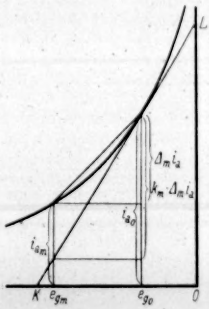

Abb. 2. Geometrische Deutung der Verstärkungsfaktoren k_m des Rohres an seiner Anodenstrom (i_a)-Gitterspannung (e_g)-Kurve.

weise der Verstärkerröhre auffinden. Aus ihrer Anodenstromcharakteristik (siehe Abb. 2),

$$i_a = \varphi(e_g),$$

die den Ausgang des Verstärkers kennzeichnet, werden wir die Mittel zur Messung des Verstärkungsgrades zu entnehmen haben.

Zur Arbeitsspannung e_{g_0} gehöre der Anodenstrom i_{a_0}. Die Photozelle Z mit hinreichend hohem Dunkelwiderstande sei nun belichtet und erzeuge den Photostrom j_m. Er erniedrige die Arbeitsspannung e_{g_0} auf den Wert e_{g_m} und den Anodenstrom i_{a_0} auf den Betrag i_{a_m}. Es sei gesetzt

$$\Delta_m e_g = e_{g_0} - e_{g_m},$$
$$\Delta_m i_a = i_{a_0} - i_{a_m}.$$

oder nach Gleichung (3) auch

$$\Delta_m i_a = i_c \cdot (n_0 - n_m).$$

Die hier obwaltende Stromverstärkung ist

$$v_m = \frac{\Delta_m i_a}{j_m} = \frac{\frac{\Delta_m i_a}{\Delta_m e_g}}{\frac{j_m}{\Delta_m e_g}}. \tag{6}$$

Setzt man die experimentell bestimmbare Größe $\frac{\Delta_m i_a}{\Delta_m e_g}$ oder

$$i_c \cdot \frac{n_0 - n_m}{\Delta_m e_g} = S_m, \tag{7}$$

so erhält man mittels Gleichung (5)

$$v_m = r_g \cdot S_m. \tag{8}$$

Bezeichnet S_0 den Richtungsfaktor oder die Steilheit der Kurve $i_a = \varphi(e_g)$ im Punkte (e_{g_0}, i_{a_0}), so wäre die Verstärkung an dieser Stelle, die „Dunkelverstärkung",

$$v_0 = r_g \cdot S_0. \tag{9}$$

Von allen im Arbeitsgebiete auftretenden Verstärkungen ist v_0 die größte. Der sie bestimmende Wert S_0 kann auf zwei verschiedene Weisen ermittelt werden. Einmal ergibt er sich als tg-Wert des Neigungswinkels der Tangente an der experimentell hinreichend genau bestimmbaren Kurve $i_a = \varphi(e_g)$ im Punkte (e_{g_0}, i_{a_0}), und zwar als der Quotient (siehe die Abbildung)

$$S_0 = \frac{OL}{OK}. \tag{10}$$

Eine zweite Möglichkeit der Bestimmung von S_0 bieten die Gleichungen (8) und (9). Danach ist S_0 an der Stelle e_{g_0} derjenige Wert, nach welchem hin die zu den Stellen e_{g_m} gehörenden und nach Gleichung (7) zu ermittelnden Größen S_m konvergieren; S_0 kann also durch Extrapolation auf der nach Gleichung (7) konstruierbaren Kurve

$$S = \psi(e_g) \tag{11}$$

gewonnen werden.

Mit abnehmender Belichtung der Photozelle wächst die Verstärkung und erreicht bei unendlich kleiner Belichtung (Dunkelheit, abgedunkelter Zelle) den größten Wert. Will man Lichtintensitäten miteinander vergleichen, so muß auf die gleiche Verstärkung Bezug genommen werden. Als Standardwert sei die Dunkelverstärkung v_0, die Verstärkung der zu kleinsten Lichtintensitäten gehörenden Photoströme gewählt. Der Reduktionsfaktor ist

$$k_m = \frac{v_0}{v_m} = \frac{S_0}{S_m}. \tag{12}$$

Er ändert sich mit e_g und folglich auch mit dem Ausschlag n des Lichtzeigers des Spiegelgalvanometers. Die Abhängigkeit des k-Wertes von n wird praktisch in einer Kurve, der eingangs erwähnten Eichkurve,

$$k = u\,(n)$$

dargestellt, aus welcher der zu jedem n bzw. der zu jeder Lichtstärke gehörende Reduktionsfaktor der Verstärkung entnommen werden kann.

Eichung.

Die Eichkurve soll nun für die von uns benutzte Verstärkerröhre T 113 aufgestellt werden. Bei abgeschalteter Zelle Z wird, um das Wandern des Nullpunktes des Galvanometers als störenden Einfluß auszuschließen, zu jedem Werte b der Spalte 2, aus dem sich das zugehörige b nach der Gleichung $e_g = -\frac{a}{a+b}\cdot v_g$ berechnet, der Ausschlag $n = \frac{A_r - A_l}{2}$ als die Hälfte der Differenz zwischen zwei durch Kommutieren geschaffenen Einstellungen (Spalte 3) gewonnen und die Messung, um sie einzuschließen, rückwärts wiederholt. Die in Spalte 4 berechneten n_m geben nach Gleichung (3) die in Spalte 5 aufgeführten i_{a_m}, aus deren Unterschieden $A_m i_a$ in Verbindung mit denen der e_{g_m} in Spalte 1 sich die in Spalte 6 stehenden Quotienten $\frac{A_m i_a}{A_m e_g}$ berechnen. Die Kurve, die diese Werte in Abhängigkeit von den in Spalte 1 angegebenen e_{g_m}-Werten bestimmen, ist zeichnerisch sehr gut definiert und geht auch durch den in Spalte 7 aufgeführten Wert S_0; S_0 ergibt sich dann aus dieser Kurve nach Gleichung (10) zu

$$\frac{+\,3{,}814\cdot 10^{-5}\ \text{A}}{+\,0{,}9135\ \text{V}},$$

falls man hierbei dem Punkt O die Koordinaten $e_g = -1{,}7$ V und $i_a = +1{,}7\cdot 10^{-5}$ A zuerteilt. Diese Kurve [Gleichung (11)] liefert nun die in Spalte 7 mitgeteilten ausgeglichenen Werte S_m, aus denen sich nach Gleichung (12) die Reduktionsfaktoren k_m (Spalte 8) für die

$v_g = 4{,}20$ V, $\quad i_h = 0{,}080$ A, $\quad e_a = 6{,}21$ V,
$a = 5000\ \Omega$, $\quad r = 20\ \Omega$, $\quad r_e = 0\ \Omega$,
$r_g = 2{,}58\cdot 10^{10}\ \Omega$, $\quad i_c = 1{,}0686\cdot 10^{-7}$ A, $\quad r_1 = 0\ \Omega$, $\quad r_a = 9961\ \Omega$.

1	2	3		4	5	6	7	8	9	
e_{g_m}	b_m	A_r ↓	A_l ↑	n_m	$10^5\cdot i_{a_m}$	$10^5\cdot\frac{A_m i_a}{A_m e_g}$	$10^5\cdot S_m$	k_m	n_m	k_m
− 2,10	5000	875,0	867,8	$n_0 = 359{,}70$	3,8438	—	$S_0 = 4{,}175$	$k_0 = 1{,}0000$	359,7	1,0000
		154,7	149,3							
− 2,15	4767	856,3	848,8	340,55	3,6391	—	4,114	1,0148	340,0	1,0151
		174,5	168,4							
− 2,20	4545	838,3	830,2	321,92	3,4400	4,038	4,051	1,0306	320,0	1,0322
		194,0	186,8							
− 2,25	4333	818,7	812,2	303,78	3,2462	3,984	3,988	1,0469	300,0	1,0504
		210,8	205,0							
− 2,30	4130	800,8	794,7	286,28	3,0592	3,923	3,924	1,0640	280,0	1,0702
		228,2	222,2							
− 2,35	3936	783,8	777,8	269,42	2,8790	3,859	3,860	1,0816	260,0	1,0923
		245,0	238,9							
− 2,40	3750	766,8	761,8	253,15	2,7052	3,795	3,794	1,1004	240,0	1,1168
		260,8	255,2							
− 2,45	3571	751,2	746,3	237,62	2,5392	3,727	3,728	1,1199	220,0	1,1444
		276,2	270,8							
− 2,50	3400	737,0	731,3	222,72	2,3800	3,660	3,660	1,1407	200,0	1,1764
		291,7	285,7							
− 2,55	3235	720,7	716,4	208,38	2,2267	3,594	3,592	1,1623	180,0	1,2137
		304,2	299,4							
− 2,60	3077	707,7	703,3	195,15	2,0854	3,517	3,522	1,1854	160,0	1,2577
		317,6	312,8							
− 2,65	2924	694,6	690,4	182,12	1,9461	3,450	3,453	1,2091	140,0	1,3109
		330,3	326,2							
− 2,70	2778	682,3	678,2	170,05	1,8172	3,378	3,382	1,2345		
		342,3	338,0							
− 2,75	2636	670,8	666,8	158,50	1,6937	3,308	3,310	1,2613		
		354,0	349,7							
− 2,80	2500	660,0	655,4	147,68	1,5781	3,237	3,238	1,2894		
		364,5	360,2							
− 2,85	2368	649,4	645,3	137,18	1,4659	3,171	3,165	1,3191		
		375,2	370,8							

Größen $n_0 - n_m$ berechnen (siehe auch Abb. 2). Die Eichkurve $k = u(n)$ stellt diese k_m-Werte als Funktion der in Spalte 4 aufgeführten n_m dar. Spalte 9 bringt im besonderen die zu den um je 20 Einheiten fallenden Ausschlägen des Lichtzeigers gehörenden Verstärkungsfaktoren k_m, abgelesen aus der Eichkurve.

Für unsern Einrohrverstärker ergibt sich nach Gleichung (9) die Dunkelverstärkung

$$v_0 = 1{,}08 \cdot 10^6.$$

Demnach wird ein Ausschlag des Lichtzeigers von $n = 1$ (mm) im Falle sehr kleiner Lichtstärken, d. h. bei Kompensation und in der Nähe der Dunkelverstärkung von einer Änderung des Photostroms nach der Beziehung (6) in Verbindung mit (3) um nur $\frac{2 \cdot i_g}{v_0}$, d. i.

$$\text{etwa } 4 \cdot 10^{-16}\,\text{A}$$

hervorgebracht.

Prüfung der Eichung.

Das Gerät befindet sich als Schlußglied in einem Strahlengang mit polarisierender Optik, die, wie einleitend erwähnt, zur Bestimmung kleiner Drehungen dient. Es wurde zur Prüfung der Eichung und zur Demonstration eines Beispiels zur Anwendung der Eichung nicht aus dieser Anordnung entfernt. Hier genügt die Feststellung, daß eine Lichtquelle die Strahlen durch einen Doppelmonochromator und dann in telezentrischem Bündel durch eine Polarisationsoptik, bestehend aus polarisierendem und analysierendem Nicol sendet. Zwischen beiden befindet sich noch ein Wollastonsches Prisma. Auf die Durchführung der Prüfung der Eichung hat indessen die Anwesenheit dieses Prismas keinen Einfluß.

Bestimmung der Absorption zweier Glasplatten. Als Lichtquelle diente eine gasgefüllte Wolfram-Wendel-Glühlampe (6,700 A und etwa 9 V), die unter dem Namen Azo-Lampe (Osram) im Handel ist. Aus ihrem Spektrum wurde die Lichtsorte $\lambda = 589\ m\mu$ durch einen Doppelmonochromator herausgeschnitten. Die Zelle war

$e_g = -2{,}100$ V, $i_h = 0{,}080$ A, $e_a = 6{,}210$ V, $r = 20\,\Omega$, $r_1 = r_e = 0\,\Omega$, $r_2 = \infty$, $r_a = 9961\,\Omega$.

a)		b)		c)		d)	
Unbelichtet		Belichtet ohne Glasplatten		Belichtet durch Glasplatte 3 hindurch		Belichtet durch Glasplatte I_3 hindurch	
n		n		n		n	
A_r	A_l	A_r	A_l	A_r	A_l	A_r	A_l
841,91	125,00	772,32	193,70	778,23	188,14	778,18	188,01
	358,46		289,31		295,04		295,08
	+1,24		+1,24		+1,24		+1,24
	$n_0 = 359{,}70$		$n_1 = 290{,}55$		$n_2 = 296{,}28$		$n_3 = 296{,}32$
	$k_0 = 1{,}0000$		$k_1 = 1{,}0595$		$k_2 = 1{,}0541$		$k_3 = 1{,}0540$

stets angeschaltet. Die obige Tabelle gibt das Resultat der Messung. In allen Fällen wurde ein Wandern des Nullpunktes des Galvanometers durch Kommutieren ausgeschlossen und der Ausschlag des Lichtzeigers in folgender Reihe festgestellt:

a) bei abgedunkelter,
b) bei belichteter Zelle,
c) bei Zellenbelichtung und mit vor dem Eintrittsspalt des Doppelmonochromators eingeschobener Glasplatte 3,
d) mit eingeschobener Glasplatte I_3.

Diese Fälle wurden noch einmal, aber umgekehrt durchlaufen. Diese in sich geschlossene Messung wurde 5mal wiederholt, so daß je 10 Werte gefunden wurden, deren Mittelwerte in der ersten Zeile der Tabelle angegeben sind. Darunter folgen die berechneten Ausschläge $n = \frac{A_r - A_l}{2}$, noch auf n_0 reduziert, und die zu ihnen gehörenden, der Eichkurve $k = u(n)$ entnommenen Reduktionsfaktoren.

Den Vergleich des Ergebnisses aus dieser lichtelektrischen Messung mit dem aus einer im Laboratorium für Photometrie vorgenommenen visuellen Bestimmung der Absorption beider Glasplatten erlaubt die folgende Zusammenstellung. Sie zeigt deutlich den Einfluß der Eichung auf die Richtigstellung der gemessenen Werte.

Glasplatte Nr.	Visuelle Messung (weißes Licht)	Lichtelektrische Messung ($\lambda = 589\ m\mu$)	
		Unkorrigiert $\left(1 - \frac{n_0 - r_m}{n_0 - n_1}\right) \cdot 100$ Proz.	Korrigiert $\left[1 - \frac{k_m (n_0 - n_m)}{k_1 (n_0 - n_1)}\right] \cdot 100$ Proz.
	in Proz.	in Proz.	in Proz.
3 ($m = 2$)	$8{,}6 \pm 0{,}5$	8,29	$8{,}75 \pm 0{,}09$
I_3 ($m = 3$)	$9{,}0 \pm 0{,}5$	8,34	$8{,}82 \pm 0{,}09$

$e_g = -2{,}100$ V, $i_h = 0{,}080$ A, $e_a = 6{,}210$ V, $r = 20\,\Omega$, $r_1 = r_e = 0\,\Omega$,

a)			b)			c)			
i	n		i	n		i	n		i
	A_r	A_l		A_r	A_l		A_r	A_l	
134,0	781,9	201,7	133,60	782,9	200,9	133,15	783,7	199,7	132,90
134,0	781,1	200,8	133,60	782,0	200,0	133,15	783,2	199,2	132,90
134,0	780,9	200,8	133,60	781,9	199,7	133,15	782,7	198,4	132,90
133,95	779,5	199,4	133,55	780,3	198,7	133,10	781,8	197,7	132,90
133,99	780,85	200,68	133,59	781,78	199,82	133,14	782,85	198,75	132,90
	290,08			290,98			292,05		
	+0,70			+0,70			+0,70		
	$n_1 = 290{,}78$			$n_2 = 291{,}68$			$n_3 = 292{,}75$		
	$n_0 - n_1 = 68{,}92$			$n_0 - n_2 = 68{,}02$			$n_0 - n_3 = 66{,}95$		
	$k_1 = 1{,}0594$			$k_2 = 1{,}0585$			$k_3 = 1{,}0574$		
$i_1 = 6{,}700$	$k_1(n_0 - n_1) = 73{,}01$		$i_2 = 6{,}680$	$k_2(n_0 - n_2) = 72{,}00$		$i_3 = 6{,}657$	$k_3(n_0 - n_3) = 70{,}79$		$i_4 = 6{,}645$

$r_2 = \infty$, $r_a = 9961\,\Omega$; i (Belastung der Lichtquelle): 150,0° = 7,50 A.

d)			e)			f)			g)	
	n			n			n		Zelle abgedunkelt n	
i	A_r	A_l	i	A_r	A_l	i	A_r	A_l	A_r	A_l
131,00	784,8	198,7	131,00	789,6	193,7	130,05	791,7	191,8	851,3	133,1
131,00	784,2	198,1	131,00	789,3	193,6	130,05	791,2	191,5	851,3	133,2
130,95	783,8	197,4	130,95	788,2	192,6	130,05	790,3	190,6	849,7	131,8
130,95	782,8	196,7	130,95	787,8	192,2	130,05	789,7	190,2	849,7	131,9
130,98	783,90	197,72	130,98	788,72	193,02	130,05	790,72	191,02	850,50	132,50
	293,09			297,85			299,85		359,00	
	+0,70			+0,70			+0,70		+0,70	
	$n_4 = 293.79$			$n_5 = 298{,}55$			$n_6 = 300{,}55$		$n_0 = 359{,}70$	
	$n_0 - n_4 = 65{,}91$			$n_0 - n_5 = 61{,}15$			$n_0 - n_6 = 59{,}15$			
	$k_4 = 1{,}0564$			$k_5 = 1{,}0519$			$k_6 = 1{,}0500$		$k_0 = 1{,}0000$	
$i_5 = 6{,}549$	$k_4(n_0 - n_4) = 69{,}63$		$i_5 = 6{,}549$	$k_5(n_0 - n_5) = 64{,}32$		$i_6 = 6{,}502$	$k_6(n_0 - n_6) = 62{,}11$			

Bestimmung der Lichtstärke in Abhängigkeit von der Belastung der Lichtquelle. Die Anordnung wurde beibehalten, die Belastung der Azo-Lampe in fünf Stufen (gegeben durch die Kontakte eines Kurbelvorschaltwiderstandes) herabgesetzt und als sechste Stufe die der völlig abgedunkelten Zelle hinzugefügt. Die auch hier in sich geschlossene Messung wurde einmal wiederholt und der Nullpunkt durch Kommutieren des Anodenstroms dabei ausgeschaltet. Die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilte vollständige Messung liefert die zu den einzelnen Belastungen i_m gehörenden, den Lichtstärken proportionalen unkorrigierten Differenzen $n_0 - n_m$ und korrigierten $k_m \cdot (n_0 - n_m)$ Werte. Diesen beiden, zeichnerisch gut definierten Kurven sind die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Werte von $n_0 - n_m$ bzw. $k_m \cdot (n_0 - n_m)$ an den um je 0,050 A sich erniedrigenden Lampenbelastungen entnommen, zu welchen die angegebenen, im Laboratorium für Photometrie bestimmten Lichtstärken in

Lichtquelle A	Visuelle Messung (weißes Licht)		Lichtelektrische Messung ($\lambda = 589$ mμ)			
			unkorrigiert		korrigiert	
i	HK	Proz. (± 0,5)	$n_0 - n_m$	Proz. (± 0,1)	$k_m(n_0 - n_m)$	Proz. (± 0,1)
6,700	116,6	100	69,18	100	73,28	100
6,650	111,4	95,5	66,21	95,7	70,01	95,5
6,600	106,5	91,3	63,60	91,9	67,00	91,4
6,550	101,7	87,2	61,22	88,5	64,30	87,7
6,500	97,4	83,5	59,00	85,3	62,03	84,6

Hefnerkerzen gehören. Eine Umrechnung in Prozente zeigt auch in diesem Beispiel merklich den Einfluß der Reduktionsfaktoren k auf die Berichtigung der Messung.

Prüfung der Zelle.

Die bei den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen benutzte Photozelle der AEG soll nun geprüft werden. Sie enthält Natrium als emittierenden Belag und ist evakuiert. Ein Fenster aus Uviolglas läßt noch einen guten Teil des für *Na* geeigneten kurzwelligen Lichtes hindurch. Als Lichtquelle wurde die gasgefüllte Wolfram-Wendel-Lampe beibehalten, jedoch in der von Gehlhoff[1]) entwickelten Form: der übliche Glaskolben mit einem durch ein aufgekittetes Quarzfenster verschlossenen Ansatzrohr. Der die Lampe speisende Strom war 6,500 A groß, die Farbtemperatur für den benutzten Teil des Glühfadens zu 3000° abs. gemessen. Das aus dem Doppelmonochromator kommende Licht der Wellenlänge λ trat durch eine Quarzlinse parallel gemacht in den meßbar zu drehenden, polarisierenden Nicol ein. Die Schwingungsrichtung des vor der Zelle sitzenden Analysators deckte sich mit einer der beiden des Wollastonschen Prismas. Beide Prismen standen zum Polarisator so, daß bei seiner Ausgangsstellung die gemeinsame Schwingungsrichtung zu der des Polarisators den Winkel von 45° bildete. In dieser Anordnung führt eine Drehung des Polarisators um α Grad eine Lichtänderung um

$$p = 100 \text{ Proz.} \cdot \sin 2\alpha$$

ausgedrückt in Prozenten der Leuchtdichte (100) in der Ausgangsstellung herbei.

Bestimmung der spektralen Energieverteilung. Unter der Voraussetzung, daß die Photoströme (j) den sie erzeugenden Lichtstärken hinreichend proportional sind, eine Annahme, deren Bestehen durch das Resultat der im vorigen Abschnitt angestellten Messungen für eine Wellenlänge ($\lambda = 589$ mμ) indirekt nachgewiesen ist, wird die spektrale Energieverteilung durch die zu den einzelnen Wellenlängen gehörenden Anodenströme ($c \cdot j$) bestimmt, sofern sie auf die gleiche Verstärkung, die Dunkelverstärkung v_0, vermittels des Reduktionsfaktors $k_m (k_0 = 1)$ und auf die für jede Wellenlänge gleich große ausgesandte Energie mittels des Reduktionsfaktors[2]) $E_\lambda (E_{589} = 1)$ zurückgeführt sind. Die Werte k_m werden der Kurve $k = u(n)$ entnommen. Die hierfür nötige Messung der zu den einzelnen λ gehörenden Ausschläge

$$n = \frac{A_r - A_l}{2}$$

könnten direkt zur Berechnung der Anodenströme i_a nach Gleichung (3) dienen. Infolge der starken Dämpfung des Spiegelgalvanometers, die durch den gegen s kleinen, parallel geschalteten Widerstand r ($= 20\,\Omega$) bedingt ist, sind für kleine Lichtstärken die i_a-Bestimmungen nicht genau genug. Sie werden es aber hinreichend, wenn die Anodenströme durch bekannte prozentuale (p) Änderungen der Lichtstärke vermittels Drehung (α) des Polarisators in der Kompensation bestimmt werden; und zwar ist dann

$$i_a = \frac{100}{p} \cdot \frac{s + r}{r} \cdot \frac{k_m}{E_\lambda} \cdot (n_2 - n_1) \cdot i_e$$

oder

$$i_a = 4{,}270 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(n_2 - n_1) \cdot k_m}{p \cdot E_\lambda} \cdot$$

Die Differenz $(n_2 - n_1)$ bedeutet hierin den durch die Polarisatordrehung hervorgebrachten Ausschlag des Lichtzeigers aus der Kompensationslage (n_2).

Das Ergebnis der Messungen zeigt die folgende Tabelle, s. S. 356. Die Photozelle weist außer dem Hauptmaximum, das hier bei $\lambda = 480$ mμ liegt, noch ein zweites mit nur etwa 3 Proz. der Empfindlichkeit bei $\lambda = 305$ mμ auf.

Bestimmung des Dunkelwiderstandes. Unter der Voraussetzung, wie sie nachgewiesenermaßen für unser Verstärkerrohr besteht, daß der Steuergitterwiderstand r_g hinreichend klein gegen die Gitterimpedanz R_g ist, erhält man für den Dunkelwiderstand der Photozelle

$$r_z = \frac{r}{s + r} \cdot \frac{v_0}{(n_0 - n_z) \cdot k_z} \cdot \frac{v_z}{i_e} \cdot$$

In dieser Beziehung bedeutet v_z die Betriebsspannung der Photozelle, n_z den in der Anodenstrommeßschaltung erzielten Ausschlag des Lichtzeigers des Spiegelgalvanometers bei eingeschalteter, abgedunkelter Zelle und k_z den zu n_z gehörenden Wert der Eichkurve $k = u(n)$.

Die Betriebsspannung der zu prüfenden Zelle ist mit etwa 75 V angegeben. Durch Anschalten der abgedunkelten Zelle ging der Ausschlag $n_0 = 359{,}7$ auf $n_z = 358{,}7$ zurück. Für so kleine Differenzen $n_0 - n_z$ ist die Änderung der Verstärkung unmaßgeblich. Bis zu etwa $n_0 - n_z = 10$ mm an Skalenteilen beträgt die Änderung von k_m, also $k_0 - k_z$, noch nicht 1 Proz. (siehe Tabelle S. 352, Spalte 9), so daß bei solchen Beträgen von $n_0 - n_z$ der Wert k_z gleich $k_0 = 1$ gesetzt

1) G. Gehlhoff, Zeitschr. f. techn. Phys. **1**, 224, 1920.

2) J. F. Skogland, Departm. of Comm., Bur. of Stand., Miscellan. Publ. Nr. 86, 7. Jan. 1929.

$e_g = -2{,}100$ V, $i_h = 0{,}080$ A, $e_a = 6{,}210$ V.
Zur Bestimmung von n_1, n_2: $r = 10000\,\Omega$, $r_1 = 50\,\Omega$, $r_e = 0\,\Omega$, $r_a = 4966\,\Omega$.
Zur Bestimmung von n: $r = 20\,\Omega$, $r_1 = r_e = 0\,\Omega$, $r_2 = \infty\,\Omega$, $r_a = 9061\,\Omega$.

λ (mμ)	Polarisator auf 45° n_2	45° + α° n_1	α°	n A_r	A_l	p	k_m	E_λ	$i_a = c \cdot j$
580	489	45	0,5	742,7	226,7	1,745	1,085	1,000	$1{,}179 \cdot 10^{-5}$
550	493	21	0,5	735,5	233,2	1,745	1,103	0,7883	$1{,}616 \cdot 10^{-5}$
500	490	114	0,5	759,0	210,0	1,745	1,076	0,5326	$1{,}859 \cdot 10^{-5}$
475	492	189	0,5	774,8	194,0	1,745	1,056	0,4157	$1{,}884 \cdot 10^{-5}$
450	491	44	1,0	793,0	176,6	3,490	1,043	0,3120	$1{,}829 \cdot 10^{-5}$
425	487	200	1,0	812,0	157,7	3,490	1,026	0,2214	$1{,}627 \cdot 10^{-5}$
400	490	174	2,0	826,3	143,2	6,976	1,014	0,1492	$1{,}315 \cdot 10^{-5}$
380	488	48	5,0	834,5	135,2	17,36	1,008	0,1029	$1{,}060 \cdot 10^{-5}$
360	490	97	10	839,8	129,2	34,20	1,003	0,0670	$7{,}33 \cdot 10^{-6}$
350	488	72	20	841,7	127,3	64,3	1,002	0,0528	$5{,}24 \cdot 10^{-6}$
340	489	232	40	842,8	125,8	98,5	1,001	0,0409	$2{,}73 \cdot 10^{-6}$
330	492	443	40	843,3	124,8	98,5	1,000	0,0310	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$
320	489	473	40	843,5	124,4	98,5	1,000	0,0230	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
310	490	476	40	843,2	124,2	98,5	1,000	0,0168	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$
300	489	475	40	843,0	123,9	98,5	1,000	0,0117	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$
290	490	485	40	842,7	123,7	98,5	1,000	0,0080	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
280	490	488	40	842,7	123,3	98,5	1,000	0,0053	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
270	489	488	40	842,7	123,3	98,5	1,000	0,0034	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$

werden darf. Für unsere Zelle ergibt sich der Dunkelwiderstand zu

$$r_z = 8 \cdot 10^{14}\,\Omega.$$

Während Natriumzellen im allgemeinen diese gewünschten hohen Dunkelwiderstände aufweisen, ist es aus Gründen des höheren Dampfdruckes bei gewissen hinsichtlich der spektralen Energieverteilung sich sonst sehr günstig verhaltenden Kathodenmaterialien wie Cäsium kaum möglich, den Dunkelwiderstand so hoch herzustellen. Hier dürfte die Größenordnung $10^{13}\,\Omega$ gerade erreichbar sein. In einem solchen Falle wäre ein Dunkelstrom vorhanden, der bei etwa $v_z = 75$ V Betriebsspannung der Zelle das Steuergitter wesentlich stärker negativ macht, entsprechend einem Betrage $n_0 - n_z$ von etwa 70 Skalenteilen. Muß man mit solch hohe Dunkelströme liefernden Zellen arbeiten, so hat man den bei ihrem Anschalten ins negative Spannungsgebiet verschobenen Arbeitsspannungspunkt e_{g_0} wieder dadurch heraufzusetzen, daß man die Steuerspannung um den gleichen Betrag der negativen Verschiebung nun positiv gestaltet. Das wird durch eine gewisse Vergrößerung des Widerstandes b erreicht. Das richtige Maß dieser Änderung von b kann aber das Meßinstrument im Verstärkereingang nicht anzeigen, denn die an ihm abgelesene Voltzahl bleibt nach erfolgtem Anschalten der Zelle genau die gleiche, nämlich e_{g_0}, weil auch b dasselbe geblieben ist. Dagegen bietet der Ausgang des Verstärkers im Heraufsetzen des Ausschlages n_z auf n_0 das Mittel zur richtigen Veränderung des Widerstandes b.

Zusammenfassung.

Die für die Verstärkung von Photoströmen in Frage kommenden bekannten Spezialröhren (wie z. B. die der Type T 113 der Firma Siemens & Halske) werden in ihren spezifischen Eigenschaften einer kritischen Beurteilung unterzogen und daraus in Verbindung mit geeigneter Schaltung die Einrichtung zur quantitativen Messung von Photoströmen gewonnen. Die zeitlich stabile Verstärkeranordnung wird zu einem Eichgerät entwickelt, die Eichung selbst durchgeführt und an zwei Beispielen aus der angewandten Photometrie erprobt, an der Bestimmung des Verlustes des Lichtes bei seinem Durchgange durch einen durchsichtigen Körper und an der Messung der Änderung des Lichtes mit der Belastung einer Lichtquelle. Den Schluß der Arbeit bildet eine Anwendung der Eichung des Verstärkers auf die mit ihm verbundene Zelle selbst zur Ermittlung ihrer im angeschalteten Zustande bestehenden spezifischen Eigenschaften der spektralen Energieverteilung und des Dunkelwiderstandes.

(Eingegangen 29. März 1935.)

Der Kerreffekt von Chlorderivaten des Methans, Äthans und Äthylens.

Von Günther Sachße[1]).

Einleitung.

Anfang 1931 wiesen E. H. L. Meyer und G. Otterbein (1) darauf hin, daß es möglich sein müßte, aus den Kerrkonstanten von Benzol und von Monochlorbenzol die Werte für die Dichlorbenzole zu berechnen und gaben dazu die Arbeitsweise an. Sie schrieben dem Benzolring und der *C—Cl*-Bindung[2]) je ein Polarisationsellipsoid zu, aus denen sich dann durch tensorielle Addition die resultierenden Polarisationsellipsoide für die drei Dichlorbenzole berechnen ließen. G. Otterbein zeigt in seiner Dissertation (2), daß die so berechneten Werte mit den beobachteten recht gut übereinstimmen.

In Fortsetzung dieser Gedankengänge stellten wir uns die Frage, ob die von Otterbein angewandte, allerdings recht grobe Näherung auch ausreichend ist, um für aliphatische Verbindungen die Polarisierbarkeiten der Moleküle aus den Polarisationsellipsoiden der einzelnen Bindungen zu berechnen. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Ergebnisse wesentlich schlechter sein werden als bei den aromatischen Verbindungen; denn während das Chlorbenzol z. B. neben dem Benzolring nur eine *C—Cl*-Bindung hat, müssen wir beim Methylchlorid, dem entsprechenden Vertreter in der aliphatischen Reihe, mit einer *C—Cl*- und drei *C—H*-Bindungen rechnen. Es wird sich also der Fehler, der dadurch entsteht, daß wir die Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und dem Molekülrest in das Polarisationsellipsoid einbeziehen und dadurch zwangsweise die Wechselwirkungen zwischen $Cl:CH_3$, $Cl:CH_2Cl$, $Cl:CHCl_2$, und $Cl:CCl_3$ einander gleichsetzen, bei den aliphatischen Verbindungen viel stärker auswirken als bei den aromatischen, bei denen Otterbein nur die Wechselwirkungen $Cl:C_6H_5$ und $Cl:C_6H_4Cl$ einander gleichgesetzt hat.

Theoretischer Teil.

Ein optisch isotropes Medium wird im elektrischen Felde doppelbrechend wie ein einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zum Felde liegt (Kerreffekt). Das Auftreten der elektrischen Doppelbrechung erklärt die Langevin-Born-Ganssche „Orientierungstheorie" (3, 4, 5). Sie sagt: Die Moleküle sind bis auf wenige Ausnahmen optisch anisotrop. Da sie aber durch die Temperaturbewegung vollkommen ungeordnet sind, ist die Substanz selbst optisch isotrop. Erst im elektrischen Felde versuchen nun die anisotropen Moleküle sich mit ihren Achsen größter Polarisierbarkeit oder, soweit sie ein permanentes elektrisches Moment besitzen, mit diesem parallel zur Feldrichtung zu stellen, so daß die Substanz doppelbrechend wird. Diese Theorie wird im Handbuch der Radiologie von Debye (6) ausführlich behandelt. Deshalb sollen hier nur die hauptsächlichsten Beziehungen mit den dort eingeführten Bezeichnungen erwähnt werden.

Die für die Doppelbrechung einer Substanz charakteristische Konstante — die molare Kerrkonstante $\mathfrak{K}$ — ist definiert als der Unterschied zwischen den Molekularrefraktionen senkrecht und parallel zum elektrischen Felde von der inneren Feldstärke 1 e. s. E. (2):

$$\mathfrak{K} = \frac{R_p - R_s}{E^2(\varepsilon + 2)^2}. \qquad (1)$$

$\varepsilon + 2$ ist bis auf einen konstanten Faktor der Einfluß des inneren Feldes.

Da sich die Molekularrefraktionen additiv verhalten, gilt dasselbe auch für die molare Kerrkonstante $\mathfrak{K}$, solange der Faktor für das innere Feld konstant bleibt.

Wir haben die Kerreffektsmessungen an verdünnten Lösungen ausgeführt, in der Hoffnung, daß die bei den Dipolmessungen so glänzend bewährte Methode sich auch auf die Messung der elektrischen Doppelbrechung übertragen ließe. Wegen der starken Abhängigkeit des Kerreffekts vom Lösungsmittel geben die für unendliche Verdünnung extrapolierten Werte allerdings nicht die Anisotropie für das freie, also für das sich im Gaszustand befindende Molekül wieder. Trotzdem können wir aber, wie Otterbein (2) gezeigt hat, die Werte verschiedener Substanzen miteinander vergleichen, solange wir nur alle Stoffe in demselben Lösungsmittel untersuchen und bei so geringen Konzentrationen arbeiten, daß keine Assoziationseffekte auftreten.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich also die molare Kerrkonstante $\mathfrak{K}_{12}$ für die Lösung aus den Werten $\mathfrak{K}_1$ für das Lösungsmittel und $\mathfrak{K}_2$ für die gelöste Substanz nach der Gleichung

$$\mathfrak{K}_{12} = \mathfrak{K}_1 f_1 + \mathfrak{K}_2 f_2, \qquad (2)$$

Durch die gemessenen $\mathfrak{K}_{12}$-Werte legen wir mit der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade. Ihre Schnittpunkte mit den Geraden $f_1 = 1$

1) Leipziger Dissertation.

2) Da das dem Chloratom zugeschriebene Polarisationsellipsoid die Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und dem Benzolring enthält, wollen wir von dem Polarisationsellipsoid der *C—Cl*-Bindung sprechen.

und $f_2 = 1$ sind die Extrapolationswerte für $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$. Wie Otterbein (2) entwickelt hat, finden wir:

$$\mathfrak{R}_{12} = \frac{n_{p_{12}} - n_{s_{12}}}{n_{0_{12}}} \frac{6 n_{0_{12}}^2}{(n_{0_{12}}^2 + 2)^2 (\varepsilon_1 + 2)^2} \frac{1}{\varrho_{12}} \frac{M_{12}}{E^2} = \mathfrak{R}_1 f_1 + \mathfrak{R}_2 f_2 = \frac{2\pi}{9} N_L [(\Theta_1' + \Theta_2') f_1 + (\Theta_1'' + \Theta_2'') f_2]. \quad (3)$$

Θ_1 ist das Anisotropieglied und Θ_2 der Dipolanteil. Führen wir noch die von Gans (7) zum ersten Male vorgeschlagene Vereinfachung aus, indem wir statisches und optisches Polarisationsellipsoid einander gleichsetzen, so erhalten wir für $\mathfrak{R}$ die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R} = \frac{2\pi}{9} N_L \frac{1}{45 kT} \{ [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] \cdot \\ + \frac{1}{kT} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] \}. \end{aligned}\right| \quad (4)$$

Es soll jetzt an Tetrachlorkohlenstoff gezeigt werden, wie man aus den Polarisierbarkeiten der einzelnen Bindungen die Polarisierbarkeiten des Moleküls berechnet.

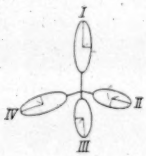

Fig. 1.

Fig. 1 zeigt das Modell eines Tetrachlorkohlenstoffmoleküls. Es besteht aus vier C—Cl-Bindungen, die miteinander Tetraederwinkel bilden. Diese Bindungen sind rotationssymmetrisch, und wir schreiben ihnen die Polarisierbarkeiten $\alpha_1, \alpha_1, \gamma_1$ zu. Hat nun noch das Polarisationsellipsoid des gesamten Moleküls die Hauptachsen b_1, b_2, b_3, so können wir die potentielle Energie U des Moleküls im elektrischen Felde mit den Komponenten X, Y, Z mit Hilfe dieser Größen darstellen. Es ist:

$$-2U_{CCl_4} = b_1 X^2 + b_2 Y^2 + b_3 Z^2, \quad (5)$$

oder wenn wir die potentielle Energie aus den einzelnen Bindungen berechnen, finden wir:

$$\left.\begin{aligned} -2U_{C-Cl_I} &= \alpha_1 X_1^2 + \alpha_1 Y_1^2 + \gamma_1 Z_1^2 \\ -2U_{C-Cl_{II}} &= \alpha_1 X_2^2 + \alpha_1 Y_2^2 + \gamma_1 Z_2^2 \\ -2U_{C-Cl_{III}} &= \alpha_1 X_3^2 + \alpha_1 Y_3^2 + \gamma_1 Z_3^2 \\ -2U_{C-Cl_{IV}} &= \alpha_1 X_4^2 + \alpha_1 Y_4^2 + \gamma_1 Z_4^2. \end{aligned}\right| \quad (6)$$

Führen wir ein einheitliches Koordinatensystem mit den Komponenten X, Y, Z für die elektrische Feldstärke ein, so ergibt sich für die potentielle Energie des Moleküls durch Addition dieser vier Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -2U_{CCl_4} = (\tfrac{8}{3}\alpha_1 + \tfrac{4}{3}\gamma_1) X^2 + (\tfrac{8}{3}\alpha_1 + \tfrac{4}{3}\gamma_1) Y^2 \\ + (\tfrac{8}{3}\alpha_1 + \tfrac{4}{3}\gamma_1) Z^2. \end{aligned}\right| \quad (7)$$

In der gleichen Weise können wir für jedes beliebige Molekül die potentielle Energie und damit die Polarisierbarkeiten des Moleküls aus den Polarisationsellipsoiden für die einzelnen Bindungen finden, wenn wir die Lage der Bindungen zueinander und die Richtung der Hauptachsen des resultierenden Polarisationsellipsoids kennen. Wie wir die mit dieser Bedingung verbundenen Schwierigkeiten überwinden können, wird weiter unten ausgeführt.

Kennen wir schließlich noch die Summe der Polarisierbarkeiten (aus der Molekularrefraktion) und das elektrische Moment μ, so lassen sich die Polarisationsellipsoide der einzelnen Bindungen mit Hilfe der Gleichung (4) berechnen.

Experimenteller Teil.

Apparatur.

Wir benutzten die gleiche Apparatur wie G. Otterbein, die gemeinsam mit ihm aufgebaut wurde, Näheres ist in seiner Dissertation (2) veröffentlicht worden. Die Apparatur soll deshalb hier nur ganz kurz erwähnt werden.

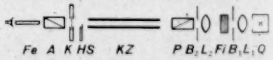

Fig. 2.

In Fig. 2 bedeutet:

Q	Lichtquelle, eine Quecksilberbogenlampe
L_1, L_2	Linsen.
B_1, B_2	Lochblenden.
Fi	Lichtfilter für die grüne Hg-Linie $\lambda = 5461$ Å
P	Polarisator.
KZ	Kerrzelle.
HS	Halbschatten.
K	Bracescher Kompensator.
A	Analysator.
Fe	Fernrohr.

Damit die Messungen bei einer einheitlichen, wohldefinierten Temperatur vorgenommen werden konnten, wurde die ganze Kerrzelle mit

einem Kühlmantel umgeben, durch den Wasser von 0° C gepumpt wurde. Die Flüssigkeiten hatten dann während der Messung eine Temperatur von etwa 4° C.

Meßergebnisse.

Der in der Kerrzelle erzeugte Gangunterschied zwischen dem senkrecht und dem parallel zum elektrischen Felde schwingenden Lichtstrahl ist (8):

$$A = (n_p - n_s)\,\frac{l}{\lambda} = \frac{\sin\varphi}{2\pi}\,(\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha). \quad (8)$$

Setzen wir Gleichung (8) in Gleichung (3) ein, so erhalten wir für die Kerrkonstante den folgenden Ausdruck:

$$\mathfrak{K}_{12} = \frac{\sin\varphi}{2\pi}\,(\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha)\,\frac{a^2}{L}\,\frac{\lambda}{V^2}\,\frac{6\,n_{12}^2}{n_{12}\,(n_{12}^2+2)^2}\left(\frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\varrho_{12}}\,\frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2}\right). \quad (9)$$

Zur Berechnung der Kerrkonstanten wurden also folgende Größen verwandt:

φ die Phasenverschiebung des Glimmerblättchens im Braceschen Kompensator,

α die Stellung des Kompensators ohne Feld,

α' die Stellung des Kompensators nach Einschalten des Feldes,

L der wahre[1]) Lichtweg im elektrischen Felde in cm,

a der Plattenabstand in der Kerrzelle,

V die an der Kerrzelle anliegende Spannung,

λ die Wellenlänge des zur Beobachtung benutzten Lichtes,

n der Brechungsexponent,

M das Molekulargewicht,

f der Molenbruch,

ϱ die Dichte,

ε die Dielektrizitätskonstante.

Von den Indizes beziehen sich $_1$: auf das Lösungsmittel, $_2$: auf die gelöste Substanz, und $_{12}$: auf die Lösung.

Über die Genauigkeit der Werte und die Größe der Konstanten ist folgendes zu sagen:

φ: Die Phasenverschiebung beträgt, wie schon Otterbein (2) angegeben hat, 12° 12′ und ist auf etwa 0,3 Proz. genau.

α, α': Die Winkel α und α' konnten auf $\pm$ 0,06° genau bestimmt werden. Bei den einzelnen Messungen wurden sie je 20mal abgelesen. Wir können so $\sin 2\alpha - \sin 2\alpha'$ auf etwa $\pm$ 0,002 genau angeben. Die prozentuale Genauigkeit hängt von der Größe der gemessenen Doppelbrechung ab. Bei den meisten Meßwerten ist sie aber größer als 5 Proz.

L: Die Länge der Kondensatorplatten ist l = 15,00 cm $\pm$ 0,004 cm und die Dicke d = 0,49 cm. Daraus berechnet sich die wahre Plattenlänge zu L = 15,17 cm.

a: Der Plattenabstand der Kondensatorplatten beträgt 3,01 $\pm$ 0,004 mm, und die für die Zelle charakteristische Konstante $\frac{a^2}{L}$ wird gleich 0,00597 $\pm$ 0,00004. Sie ist also auf $^2/_3$ Proz. bekannt.

V: Die an der Zelle angelegte Spannung konnte verhältnismäßig genau gemessen werden, nämlich auf 0,3 Proz., so daß die Spannungsmessung in der Gleichung (8) höchstens einen Fehler von 1 Proz. verursacht.

λ: Es wurde mit der grünen Quecksilberlinie λ = 5461 Å gemessen, da das Auge für diese Farbe besonders empfindlich ist.

n: Um den Brechungsexponenten zu bestimmen, beobachteten wir zunächst mit einem Abbeschen Refraktometer den Brechungsindex für das Licht der gelben Natriumlinie bei Zimmertemperatur. Aus Tabellen entnahmen wir, daß die Brechungsexponenten für die hellgrüne Quecksilberlinie um 0,3 Proz. höher lagen. Für den Temperaturunterschied haben wir keine Korrektion angebracht, da sein Einfluß zu gering ist.

M: Der durch Unsicherheit des Molekulargewichts bedingte Fehler ist viel zu gering, als daß er in Erscheinung tritt.

f: Bei der Herstellung der Lösungen wurden die Substanzen auf 1 mg genau abgewogen. Die Genauigkeit der Konzentration ist überall größer als 0,2 Proz., meistens sogar größer als 0,01 Proz.

ϱ: Bei den Dichtemessungen treten Schwankungen erst in der vierten Dezimale auf, so daß wir die Werte für ϱ als absolut genau annehmen können.

ε_1: Die Dielektrizitätskonstante für das Lösungsmittel wurde aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen und kann als absolut genau gelten.

Berechnen wir nun nach der oben gegebenen Formel (9) die $\mathfrak{K}_{12}$-Werte, von denen jeder um etwa 7 Proz. schwanken kann, und bestimmen dann aus ihnen mittels der Methode der kleinsten Quadrate die dazugehörigen $\mathfrak{K}_1$- und $\mathfrak{K}_2$-Werte, so sind diese auf 5 Proz. genau. In Tabelle I sind die Werte der Kerrkonstanten, die aus Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff für die reinen Substanzen extrapoliert wurden, und deren elektrische Momente zusammengestellt:

1) Durch die Randfelder stimmt der Lichtweg im elektrischen Felde nicht mit der Länge der Kondensatorplatten überein. Für den wahren Lichtweg L, der sich aus der Plattenlänge l, dem Plattenabstand a und der Plattendicke d zusammensetzt, gibt Chaumont (9) die Formel:

$$L = l + \frac{a}{\pi}\left[1 + \frac{d}{a}\log\left(1 + \frac{a}{d}\right)\right].$$

Tabelle I.

Substanz	$\mathfrak{K} \cdot 10^{12}$	$\mu \cdot 10^{18}$
CCl_4 rein	1,3	0
CH_3Cl	40,8	1,86
CH_2Cl_2	— 13,7	1,59
$CHCl_3$	— 28,2	1,15
C_2Cl_6	4,9	0
CH_3CHCl_2	— 3,9	1,98
ClH_2C-CH_2Cl	15,3	1,1
C_2Cl_4	12,8	0
cis $C_2H_2Cl_2$	8,2	1,74
trans $C_2H_2Cl_2$	8,4	0

Die Auswertung dieser Meßergebnisse muß sich zum Ziel setzen, aus einigen Substanzen die Einzelellipsoide der verschiedenen Bindungen zu errechnen und deren Richtigkeit an den noch übrigen Substanzen durch Vorausberechnung der betreffenden Kerrkonstanten zu erhärten.

I. Die Methylhalogenide und die Polarisationsellipsoide der $C-H$ und der $C-Cl$-Bindung.

Zunächst wollen wir aus den Chlorderivaten des Methans die Polarisierbarkeiten der $C-Cl$- und der $C-H$-Bindung bestimmen. Dazu müssen wir uns überlegen, welche Daten uns von den einzelnen Derivaten bekannt sind. Aufschlüsse über Atomabstände und die verschiedenen Winkel liefern einesteils die Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenstrahlen und evtl. noch die Ergebnisse der Ultrarotforschung.

1. Methylchlorid: CH_3Cl. Es ist nicht anzunehmen, daß die drei $C-H$- und die $C-Cl$-Bindungen miteinander Tetraederwinkel bilden. Wir wollten deshalb aus den im Ultrarot gemessenen Rotationsschwingungsspektren das Trägheitsmoment und daraus die Spreizungswinkel der $C-H$-Bindungen berechnen. Bennet und Meyer (10) haben Rotationsschwingungsbanden mit dem Bandenabstand $\Delta\nu = 6{,}95$, 12,0 und 8,2 cm^{-1} gemessen, Moorhead (11) $\Delta\nu = 11{,}55$ cm^{-1}. Eigentlich sollten alle Banden den gleichen Abstand haben. Teller und Tisza (12) erklären diesen Widerspruch mit der Unsicherheit der Kopplung zwischen der Rotation um die $C-Cl$-Achse und der Oszillation senkrecht zu dieser Figurenachse. Sie schätzen das Trägheitsmoment der Methylhalogenide bei Rotation um die Figurenachse zu $5 \cdot 10^{-40}$ gcm^2 ab. Hätte Methylchlorid Tetraederstruktur, so würde es das gleiche Trägheitsmoment wie Methan haben, nämlich $5{,}46 \cdot 10^{-40}$ gcm^2. Da sich also aus den Messungen im Ultrarot nichts Eindeutiges ergibt, haben wir mit Tetraederstruktur des Moleküls gerechnet.

Wegen der Rotationssymmetrie des Methylchlorids ist $b_2 = b_3$, $\mu_1 = \mu = 1{,}86 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. und $\mu_2 = \mu_3 = 0$. Die Gleichung (4) vereinfacht sich daher zu:

$$\mathfrak{K} = \frac{2\pi}{9} N_L \frac{2}{45\,kT}\left[(b_1 - b_2)^2 + \frac{\mu^2}{kT}(b_1 - b_2)\right]. \quad (10)$$

Führen wir in dieser Gleichung für b_1 und b_2 die Ausdrücke ein, die wir aus den Gleichung (6) und (7) entsprechenden Gleichungen finden, und setzen wir s_1 für $\gamma_1 - \alpha_1$ und s_2 für $\gamma_2 - \alpha_2$, so erhalten wir die in s_1 und s_2 quadratische Gleichung:

$$s_1^2 - 2s_1s_2 + s_2^2 + 91{,}2\,s_1 - 91{,}2\,s_2 - 82{,}3 = 0 \quad (11)$$

2. Methylenchlorid: CH_2Cl_2. Die Lage der Hauptachsen des Polarisationsellipsoids im Molekül ist aus Fig. 3 zu ersehen:

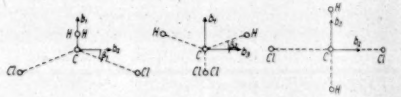

Fig. 3.

b_1 halbiert die Winkel $Cl-C-Cl$ und $H-C-H$,
b_2 liegt in der Ebene $Cl-C-Cl$ senkrecht zu b_1 und
b_3 liegt in der Ebene $H-C-H$ senkrecht zu b_1.
β_1 ist der spitze Winkel zwischen einer $C-Cl$-Bindung und b_2.
β_2 ist der spitze Winkel zwischen einer $C-H$-Bindung und b_3.

Aus den Gleichung (6) und (7) entsprechenden Gleichungen finden wir:

$$b_1 = 2\alpha_1\cos^2\beta_1 + 2\gamma_1\sin^2\beta_1 + 2\alpha_2\cos^2\beta_2 + 2\gamma_2\sin^2\beta_2$$

$$b_2 = 2\alpha_1\sin^2\beta_1 + 2\gamma_1\cos^2\beta_1 + 2\alpha_2$$

$$b_3 = 2\alpha_1 + 2\alpha_2\sin^2\beta_2 + 2\gamma_2\cos^2\beta_2.$$

Aus Röntgen-Interferenzmessungen kennen wir die Atomabstände $Cl-Cl = 3{,}21$ Å und $C-Cl = 1{,}82$ Å. Daraus berechnen wir $\sin^2\beta_1 = 0{,}222$ und $\cos^2\beta_1 = 0{,}778$. Der Spreizungswinkel der $C-H$-Bindungen kann wegen der geringen Masse der Wasserstoffatome nicht gemessen werden. Wir nehmen ihn zu $109^1/_2{}^\circ$ (Tetraederwinkel) an. Die Komponenten des elektrischen Moments sind $\mu_1 = \mu = 1{,}59 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. und $\mu_2 = \mu_3 = 0$. Durch eine ähnlich der

beim Methylchlorid durchgeführten Rechnung (wir dürfen wegen des zum Methylenchlorid gehörigen dreiachsigen Polarisationsellipsoids diesmal allerdings nicht Gleichung (10), sondern müssen Gleichung (4) verwenden), finden wir die in s_1 und s_2 quadratische Gleichung:

$$3{,}85\,s_1^2 - 6{,}22\,s_1 s_2 + 2{,}67\,s_2^2 - 44{,}5\,s_1 + 55{,}3 = 0. \quad (12)$$

3. Chloroform: $CHCl_3$. Die Lage der Hauptachsen des Polarisationsellipsoids ist durch die Rotationssymmetrie des Moleküls eindeutig bestimmt. Der Abstand der Chloratome beträgt 3,11 Å. Das elektrische Moment hat die Komponenten $\mu_1 = \mu = 1{,}15 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. und $\mu_2 = \mu_3 = 0$. Die Polarisierbarkeiten sind:

$$b_1 = 2{,}92\,\alpha_1 + 0{,}08\,\gamma_1 + \gamma_2 = 7{,}27 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$$
$$b_2 = b_3 = 1{,}54\,a_1 + 1{,}46\,\gamma_1 + \alpha_2 = 9{,}01 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3.$$

und die in s_1 und s_2 quadratische Gleichung lautet:

$$1{,}90\,s_1^2 - 2{,}76\,s_1 s_2 + s_2^2 - 48{,}1\,s_1 + 34{,}9\,s_2 + 56{,}9 = 0. \quad (13)$$

4. Tetrachlorkohlenstoff: CCl_4. Aus Röntgenmessungen ist bekannt, daß die vier Chloratome in den Ecken eines Tetraeders liegen. Das elektrische Moment ist Null. Nach den Gleichungen (4) und (7) würde man auch für die Kerrkonstante den Wert $\mathfrak{K} = 0$ erwarten. Gemessen ist dagegen in der reinen Flüssigkeit $\mathfrak{K} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$. Schon wegen dem Voigtschen Kerreffekt (13) muß die Kerrkonstante $\neq 0$ sein. Stuart (14) hatte für gasförmigen Tetrachlorkohlenstoff $\mathfrak{K} = 0{,}5 \cdot 10^{-12}$ gefunden. Unser Wert ist noch größer, da bei Flüssigkeiten zwischenmolekulare Kräfte eine Rolle spielen. Für Tetrachlorkohlenstoff läßt sich wegen seines symmetrischen Baues keine Gleichung zwischen den s_1 und s_2 aufstellen. Wir müssen uns also auf drei Gleichungen beschränken.

An sich genügen zwei beliebige der drei Gleichungen (11), (12), (13), um die beiden Unbekannten $s_1 = \gamma_1 - \alpha_1$ und $s_2 = \gamma_2 - \alpha_2$, die ja die Anisotropie der *C–Cl*- und der *C–H*-Bindungen charakterisieren, zu berechnen. Wir hätten damit die Möglichkeit, an der übrigbleibenden Gleichung Rechnung und Experiment auf ihre Übereinstimmung zu prüfen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die aus verschiedenen Gleichungspaaren berechneten Werte von s_1 und s_2 stark voneinander abweichen, da wir über die Winkel nicht hinreichend genau Bescheid wissen. Wir haben deshalb aus allen drei Gleichungen mit der Methode der kleinsten Quadrate die zwei Unbekannten s_1 und s_2 berechnet. Die Summe der Polarisierbarkeiten finden wir aus der Molekularrefraktion, so daß sich für die Polarisierbarkeiten der einzelnen Bindungen die folgenden Werte ergeben[1]):

Tabelle IIa.

$\alpha_1 = 2{,}21 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$	$\alpha_2 = 0{,}57 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$
$\gamma_1 = 3{,}37 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^2$	$\gamma_2 = 0{,}81 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$

Tatsächlich bedeutet diese Mittelwertbildung ein Scheitern des ursprünglichen Planes. Die so erhaltenen Mittelwerte sind eine noch gröbere Näherung, als die zuerst beabsichtigte. Wenn wir auch mit diesen Zahlen später zu ganz ordentlichen Übereinstimmungen zwischen Experiment und Rechnung kommen, dann bedeutet dies, daß die *C–H*-Ellipsoide zum Kerreffekt so wenig beitragen, daß wir ihre Spreizungen als Folge innermolekularer Wechselwirkungen vernachlässigen dürfen, mit andern Worten, wir kommen dem *C–H*-Problem der aliphatischen Chemie auch mit dem Kerreffekt nicht wesentlich näher. Berechnen wir nun mit diesen Mittelwerten als Kontrolle nach Formel (4) die Kerrkonstanten, so finden wir:

Tabelle III.

	$\mathfrak{K}_{\mathrm{gem}} \cdot 10^{12}$	$\mathfrak{K}_{\mathrm{ber}} \cdot 10^{12}$
Methylchlorid	41	42
Methylenchlorid	— 13,7	— 12,0
Chloroform	— 28	— 23

Die angewandte Methode liefert also für die Ausgangsstoffe ganz brauchbare Werte.

Wir können aber auch aus den Gleichungen (11) und (13) die Differenz der Polarisierbarkeiten, s_1 und s_2, berechnen und mit ihrer Hilfe aus einer der Gleichung (12) entsprechenden Gleichung, in der der Spreizungswinkel β_2 enthalten ist, diesen bestimmen. Hierbei würden die rückwärts berechneten $\mathfrak{K}$-Werte natürlich die beobachteten Kerrkonstanten ergeben. Trotzdem bestehen gegen die Berechnung von s_1 und s_2 aus Gleichung (11) und (13) die folgenden Bedenken: Erstens fänden wir für die Polarisierbarkeiten:

Tabelle IIb.

$\alpha_1 = 2{,}00 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$	$\alpha_2 = 0{,}37 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$
$\gamma_1 = 3{,}80 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$	$\gamma_2 = 1{,}24 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$

Das Polarisationsellipsoid der *C–H*-Bindung wäre also sehr spitz, d. h. es hätte einen starken Einfluß auf die Polarisierbarkeit des Moleküls. Es würde sich dann z. B. bei einer Vergrößerung

1) Die Molekularpolarisation bezieht sich auf ein Mol und hat die Größenordnung von einigen cm^3. Die von uns angegebenen Polarisierbarkeiten beziehen sich auf ein Atom oder eine Bindung. Ihre Größenordnung beträgt deshalb einige $\mathrm{Å}^3$ oder $10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$.

des Spreizungswinkels von 100,5° auf 109,5° die berechnete Kerrkonstante von $-13{,}7 \cdot 10^{-12}$ auf $-20{,}3 \cdot 10^{-12}$ ändern. Das sind 50 Proz. Änderung. Die Schwankung des Spreizungswinkels durch die Temperaturbewegung wird aber allein schon etwa 5° betragen. Zweitens erhielten wir in Laufe der späteren Rechnungen mit den Zahlen der Tabelle IIb keine bessere, sondern zum Teil sogar schlechtere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. Da also keine Tatsachen bekannt sind, die für die Einführung eines anderen Spreizungswinkels sprechen, so nehmen wir für die Rechnung Tetraederwinkel zwischen den *C–H*-Bindungen im Methylenchlorid an.

II. Die Äthanderivate und das Polarisationsellipsoid der *C–C*-Bindung.

Mit den Methanderivaten allein können wir also nicht prüfen, ob wir den einzelnen Bindungen Polarisationsellipsoide zuschreiben dürfen, da wir zur Berechnung von α_1, γ_1, α_2 und γ_2 bereits alle Chlorderivate des Methans benutzt haben. Wir brauchen deshalb noch Derivate des Äthans. Die neu hinzutretende *C–C*-Bindung berechnen wir aus dem Hexachloräthan. Sie ist wieder rotationssymmetrisch, und zwar schreiben wir ihr die Polarisierbarkeiten α_3, α_3 und γ_3 zu. Am Äthyliden- und Äthylenchlorid können wir dann feststellen, ob die von uns gemachte Annahme von den Polarisationsellipsoiden der Bindungen berechtigt war.

Hexachloräthan: C_2Cl_6. Es sind nur die Abstände der Kohlenstoffatome *C–C*: 1,54 Å und die Abstände der Chlor- von den Kohlenstoffatomen *C–Cl*: 1,82 Å bekannt. Über die Stellung der beiden CCl_3-Gruppen zueinander dürfen wir wohl als sicher annehmen, daß das Molekül, in Richtung der *C–C*-Bindung betrachtet, den Anblick der Fig. 4a und nicht den der Fig. 4b bietet.

Das elektrische Moment ist Null. Nehmen wir zwischen den einzelnen Bindungen Tetraeder-

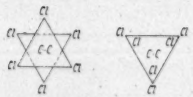

Fig. 4.

winkel an, so ergeben sich für b_1 und $b_2 = b_3$ die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= \frac{16}{3}\alpha_1 + \frac{2}{3}\gamma_1 + \gamma_3 \\ b_2 = b_3 &= \frac{10}{3}\alpha_1 + \frac{8}{3}\gamma_1 + \alpha_3 . \end{aligned}\right| \qquad (14)$$

Schreiben wir dagegen den *C–Cl*-Bindungen die gleichen Spreizungen wie im Chloroform zu, so gelten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= 5{,}84\,\alpha_1 + 0{,}16\,\gamma_1 + \gamma_3 \\ b_2 = b_3 &= 3{,}08\,\alpha_1 + 2{,}92\,\gamma_1 + \alpha_3 . \end{aligned}\right| \qquad (15)$$

Im letzteren Falle aber würde die Spreizung so groß sein, daß die Chloratome, die zu verschiedenen CCl_3-Gruppen gehören, einander näher stünden, als die derselben Gruppe angehörigen. Dies hätte aber keinen physikalischen Sinn. Die größte Spreizung, die noch auftreten darf, ist so groß, daß alle Chloratome gleich weit voneinander entfernt sind. Für diesen Fall lauten die Gleichungen für b_1 und b_2:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= 5{,}62\,\alpha_1 + 0{,}38\,\gamma_1 + \gamma_3 = 13{,}9 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3 \\ b_2 = b_3 &= 3{,}19\,\alpha_1 + 2{,}81\,\gamma_1 + \alpha_3 = 17{,}1 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3 . \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Diese unterscheiden sich von den Gleichungen (14) nur wenig, da die Winkel nicht viel größer als bei der Tetraederstruktur sind. Wir wollen deshalb für unsere Rechnungen die Gleichungen (16) als die wahrscheinlichsten verwenden.

Nach der wiederholt angewandten Methode können wir nun α_3 und γ_3 berechnen. Wir finden

$$\alpha_3 = 0{,}54 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$$

und

$$\gamma_3 = 0{,}23 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3 .$$

Wir versuchten nun als Probe aus den bisher gefundenen Daten die Kerrkonstanten vom Äthylidenchlorid und vom Äthylenchlorid zu berechnen.

a) Äthylidenchlorid: $CH_3–CHCl_2$. Die genauen Richtungen der Hauptachsen des Polarisationsellipsoids lassen sich zwar nicht mehr

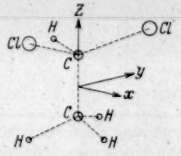

Fig. 5.

ohne weiteres überblicken, doch sind sie leicht auszurechnen. Der Abstand der Chloratome ist uns bekannt: *Cl–Cl*: 3,3 Å. Für die Stellung der *C–H*-Bindungen nehmen wir Tetraederwinkel an. Bei der Einführung des einheitlichen, molekülfesten Koordinatensystems legen wir dieses zunächst mit der *Z*-Achse in Richtung

der C–C-Bindung. Die Y-Achse legen wir parallel zu der Verbindungslinie zwischen den Chloratomen und die X-Achse senkrecht zu den beiden ersten (siehe Fig. 5).

Dann drehen wir das Koordinatensystem so lange um die Y-Achse, bis der Faktor des gemischtquadratischen Gliedes XZ Null wird. Da der Winkel zwischen den beiden C–Cl-Bindungen von der Richtung des elektrischen Momentes ($\mu = 1{,}98 : 10^{-18}$) halbiert wird, lassen sich seine Komponenten im so angesetzten Koordinatensystem bestimmen. Nun können wir wieder mittels Gleichung (4) die Kerrkonstante berechnen. Wir finden $\mathfrak{K}_{\text{ber}} = -18{,}0 \cdot 10^{-12}$ statt des beobachteten Wertes $\mathfrak{K}_{\text{gem}} = -3{,}9 \cdot 10^{-12}$. Von einer Übereinstimmung kann man bis auf das Vorzeichen nicht sprechen. Dies liegt im wesentlichen an dem starken Einfluß, den das elektrische Moment auf den Kerreffekt ausübt. Eine kleine Änderung in der Größe der Polarisierbarkeiten verschiebt den Wert von Θ_2 schon ganz beträchtlich.

b) Äthylenchlorid: CH_2Cl–CH_2Cl. Aus Messungen von L. Meyer (15) geht hervor, daß sich die beiden CH_2Cl-Gruppen im Äthylenchlorid um die C–C-Bindung gegeneinander drehen. Allerdings ist die *trans*-Stellung stark bevorzugt. Ehrhardt (16) findet als Abstand der Chloratome in der *trans*-Stellung 4,4 Å. Nehmen wir zwischen den C–H-Bindungen wieder Tetraederwinkel an, so können wir für *cis*- und *trans*-Äthylenchlorid die Kerrkonstanten berechnen. Wir finden:

$$\mathfrak{K}_{cis} = 327 \cdot 10^{-12}$$

und

$$\mathfrak{K}_{trans} = 2{,}5 \cdot 10^{-12}.$$

Wenn wir einmal die grobe Annahme machen, daß sich die CH_2Cl-Gruppen nur in der *cis*- oder in der *trans*-Stellung befinden, dann lassen sich aus dem gemessenen und dem für das *cis*-Äthylenchlorid berechneten Dipolmoment (das Moment für *trans*-Äthylenchlorid ist selbstverständlich $\mu = 0$) die Konzentrationen der beiden Bestandteile berechnen. Und zwar erwarten wir (17) für das elektrische Moment des *cis*-Äthylenchlorids $\mu = 3{,}59 \cdot 10^{-18}$, während für Äthylenchlorid $\mu = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. gemessen wurde. Daraus würde sich ergeben, daß die Mischung 9,4 Proz. der *cis*- und 90,6 Proz. der *trans*-Form enthalten müßte. Berechnen wir mit diesen Zahlen die Kerrkonstante der Mischung, so finden wir für Äthylenchlorid $\mathfrak{K}_{\text{ber}} = 33 \cdot 10^{-12}$. Der tatsächlich beobachtete Wert ist dagegen $\mathfrak{K}_{\text{gem}} = 15{,}3 \cdot 10^{-12}$. Die Übereinstimmung ist bei der groben Näherung, mit der wir gerechnet haben, immerhin ausreichend.

Wesentlich besser wird das Ergebnis, wenn wir annehmen, daß die CH_2Cl-Gruppen um die *trans*-Stellung schwingen, da in dieser Lage die potentielle Energie ein Minimum hat: Aus dem am Äthylenchlorid gemessenen Dipolmoment und dem Werte, den wir für das *cis*-Äthylenchlorid erwarten, berechnen wir die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Verdrillungsstellungen. Das elektrische Moment einer CH_2Cl-Gruppe habe senkrecht zur C–C-Bindung die Komponente μ. Das elektrische Moment vom Äthylenchlorid in Abhängigkeit vom Winkel φ, um den die beiden CH_2Cl-Gruppen gegeneinander verdreht sind, ist dann:

$$m = 2\mu \sin \frac{\varphi}{2}. \tag{17}$$

Die Boltzmann-Maxwellsche Verteilungsfunktion gibt uns nun für das Quadrat des mittleren Moments:

$$\overline{m}^2 = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} 4\mu^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} d\varphi}. \tag{18}$$

Im Zähler steht — bis auf einen konstanten Faktor — die Summe der Quadrate der einzelnen Momente und im Nenner — bis auf denselben Faktor — die Anzahl der Moleküle. Für die potentielle Energie machen wir den Ansatz:

$$U = 2\beta \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \tag{19}$$

Für kleine Verdrehungen wird dann U proportional φ^2. Die Größe β ist die vorläufig noch unbekannte, quasielastische Konstante. Zur Abkürzung setzen wir noch $\alpha = \frac{2\beta}{kT}$ und sehen dann, daß der Zähler die negative Ableitung des Nenners nach α ist:

$$\overline{m}^2 = 4\mu^2 \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi}. \tag{20}$$

Durch Umformung des Nenners erhalten wir ein Besselsches Integral:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi = \int_{-\pi}^{\pi} e^{-\frac{\alpha}{2}(1-\cos\varphi)} d\varphi = 2e^{-\frac{\alpha}{2}} \int_{0}^{\pi} e^{\frac{\alpha}{2}\cos\varphi} d\varphi = 2e^{-\frac{\alpha}{2}} \int_{0}^{\pi} e^{i\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)\cos\varphi} d\varphi = 2\pi e^{-\frac{\alpha}{2}} J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)$$

Gleichung (18) lautet dann:

$$\bar{m}^2 = 4\mu^2 \frac{-\frac{d}{d\alpha}\left(2\pi e^{-\frac{\alpha}{2}} J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)\right)}{2\pi e^{-\frac{\alpha}{2}} J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)} = 4\mu^2 \frac{\frac{1}{2} J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{i}{2}\frac{d}{d\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)} J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)}{J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)} = 4\mu^2 \frac{J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right) - i J_1\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)}{2 J_0\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (21)$$

Da m und μ gegeben sind, finden wir aus Gleichung (21) $\alpha = 6{,}06$ und damit den Verlauf der Verteilungsfunktion der einzelnen Verdrillungsstellungen.

Jetzt können wir den Kerreffekt vom Äthylenchlorid bestimmen. Und zwar ist entsprechend Gleichung (18):

$$\bar{\mathfrak{K}} = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{2\pi}{9} N_L (\Theta_1 + \Theta_2)\, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} d\varphi} \quad (22)$$

Darin ist $U = 6{,}06\, kT \sin^2 \frac{\varphi}{2}$. Da die Lage und Größe des Polarisationsellipsoids von φ abhängig ist, dürfen wir für Θ_1 und Θ_2 allerdings nicht mehr die vereinfachten Gleichungen (3) und (4) benutzen. Sie lauten jetzt, nachdem wir die oben erwähnte Vereinfachung $a_i = b_i$ eingeführt haben:

$$\Theta_1 = \frac{1}{kT}\left[\frac{1}{15}(b_{11}^2 + b_{22}^2 + b_{33}^2) + \frac{2}{15}(b_{12}^2 + b_{23}^2 + b_{31}^2) - \frac{1}{4}(b_{11} + b_{22} + b_{33})^2\right], \quad (23)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{k^2 T^2}\left[\frac{1}{15}(\mu_1^2 b_{11} + \mu_2^2 b_{22} + \mu_3^2 b_{33}) + \frac{2}{15}(\mu_1\mu_2 b_{12} + \mu_2\mu_3 b_{23} + \mu_3\mu_1 b_{31}) - \frac{1}{45}(\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)(b_{11} + b_{22} + b_{33})\right]. \quad (24)$$

In diese Gleichungen werden nun die Zahlenwerte für μ, k, T und die b_i[1]) eingesetzt. Durch Addition der beiden Gleichungen kommen wir schließlich zu dem Ausdruck:

$$(\Theta_1 + \Theta_2) \cdot 10^{36} = 9{,}3 - 195 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + 6{,}7 \cdot 10^3 \sin^4 \frac{\varphi}{2} - 1{,}74 \cdot 10^4 \sin^6 \frac{\varphi}{2} + 1{,}16 \cdot 10^4 \sin^8 \frac{\varphi}{2}. \quad (25)$$

Führen wir diesen Ausdruck in Gleichung (22) ein, so sehen wir, daß der Zähler – bis auf konstante Größen – die Summe verschiedener Ableitungen des Nenners nach α ist, so daß wir

$$\bar{\mathfrak{K}} = \mathfrak{K}_{ber} = \frac{2\pi}{9} N_L \left(145 + 70 \frac{10}{J_0}\frac{dJ_0}{d\alpha} - 19{,}2 \frac{10^2}{J_0}\frac{d^2 J_0}{d\alpha^2} - 5{,}9 \frac{10^3}{J_0}\frac{d^3 J_0}{d\alpha^3} + 1{,}16 \frac{10^4}{J_0}\frac{d^4 J_0}{d\alpha^4}\right)$$

finden. Daraus ergibt sich endlich für die Kerrkonstante des Äthylenchlorids $\mathfrak{K}_{ber} = 17{,}8 \cdot 10^{-12}$ anstatt des gemessenen Wertes $\mathfrak{K}_{gem} = 15{,}3 \cdot 10^{-12}$. Die Methode, den einzelnen Bindungen Polarisationsellipsoide zuzuschreiben, liefert also trotz der groben Näherungen für das Äthylenchlorid recht gute Resultate.

1) Die Ausdrücke für die b_i, die wir aus den Gleichung (6) und (7) entsprechenden Gleichungen finden, enthalten als Unbekannte nur noch den Verdrillungswinkel φ.

III. Die Äthylenderivate und das Polarisationsellipsoid der C=C-Bindung.

Die aus den Methylhalogeniden bestimmten Ellipsoide für *C—H* und *C—Cl* haben sich für die Äthanderivate übernehmen lassen. Es soll dasselbe nun auch bei den Äthylenen versucht werden. Allerdings liegen hier die Verhältnisse weniger einfach als in den bisher behandelten Fällen. In Anbetracht dessen, daß die vier Chloratome beim Tetrachloräthylen in einer Ebene liegen, dürfen wir der *C=C*-Bindung keine Rotationssymmetrie zuschreiben. Wir ordnen ihr deshalb die Polarisierbarkeiten α_4, β_4 und γ_4 zu. Es sind also jetzt mindestens zwei Ausgangsstoffe notwendig, um die zwei Differenzen der Polarisierbarkeiten $s' = \gamma_4 - \beta_4$ und $s'' = \beta_4 - \alpha_4$ zu bestimmen, die das dreiachsige Ellipsoid *C=C* charakterisieren. Tatsächlich sind alle drei in Lösung von CCl_4 gemessenen Kerrkonstanten zur Mittelbildung herangezogen worden.

1. Tetrachloräthylen: C_2Cl_4. Es ist leider nichts über die Abstände der Chloratome voneinander bekannt, so daß wir wieder Tetraederwinkel einführen müssen. Der Fehler wird allerdings nicht sehr groß sein, da sich unter diesen Umständen die Chloratome beinahe in den Ecken eines Quadrates befinden. Der Abstand der beiden Kohlenstoffatome beträgt für die Doppelbildung 1,38 Å. Das elektrische Moment ist Null. Nach der üblichen Rechnung finden wir die in s' und s'' quadratische Gleichung für Tetrachloräthylen:

$$2\,s'^2 + 2\,s's'' + 2\,s''^2 - 9{,}3\,s'' = 37{,}2\,. \quad (26)$$

2. *cis*-Dichloräthylen: *CHCl=CHCl*. Bekannt ist der Abstand der Chloratome. Er beträgt 3,6 Å. Für die *C—H*-Bindungen nehmen wir wieder dieselben Richtungen wie im Tetraeder an. Der Winkel zwischen der *C—H*- und der *C=C*-Bindung beträgt dann $125^1/_4°$. Das elektrische Moment hat den Wert $\mu = 1{,}74 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. Es liegt in der Molekülebene senkrecht zur *C=C*-Bindung. Für die in s' und s'' quadratische Gleichung für *cis*-Dichloräthylen finden wir:

$$2\,s'^2 + 2\,s's'' + 2\,s''^2 - 79\,s' - 165\,s'' + 163 = 0. \quad (27)$$

3. *trans*-Dichloräthylen: *CHCl=CHCl*. Auch hier ist wieder der Abstand der Chloratome bekannt, und zwar beträgt er 4,7 Å. Das elektrische Moment ist aus Symmetriegründen Null. Über die Lage der *C—H*-Bindungen ist nichts bekannt. Wir nehmen für sie deshalb wieder Tetraederstellungen an. Aber auch dann läßt sich die Lage der Hauptachsen des Polarisationsellipsoids nicht genau bestimmen, da sie von der Größe des Polarisationsellipsoids der *C=C*-Bindung abhängig ist. Trotzdem liegen die näherungsweise gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen. Wir berechnen zunächst aus Gleichung (26) und (27) s' und s''. Vermittels der Molekularrefraktion finden wir dann die Polarisierbarkeiten α_4, β_4, γ_4 und können jetzt die Richtungen der Hauptachsen ermitteln. Nun betrachten wir s' und s'' wieder als Unbekannte und berechnen in der üblichen Weise die in s' und s'' quadratische Gleichung für *trans*-Dichloräthylen:

$$\left.\begin{aligned} 1{,}59\,s'^2 + 1{,}18\,s's'' + 1{,}59\,s''^2 \\ + 5{,}4\,s' - 0{,}19\,s'' = 28\,. \end{aligned}\right| \quad (28)$$

Aus den drei Gleichungen (26), (27) und (28) wurden wieder mit der Methode der kleinsten Quadrate die Unbekannten s' und s'' gefunden. Für die Polarisierbarkeiten der *C=C*-Bindung ergeben sich dann die folgenden Werte:

$$\alpha_4 = 0{,}94 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3, \qquad \beta_4 = 0{,}35 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3,$$
$$\gamma_4 = 3{,}92 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3.$$

Berechnen wir mit diesen Zahlen nach Gleichung (4) die Kerrkonstanten der Chloräthylene, so finden wir:

Tabelle IV.

Substanz	$\mathfrak{K}_{\text{ber}} \cdot 10^{12}$	$\mathfrak{K}_{\text{gem}} \cdot 10^{12}$
Tetrachloräthylen.....	10,4	12,8
cis-Dichloräthylen	8,3	8,2
trans-Dichloräthylen ...	10,7	8,4

Auch hier ist wieder zwischen den berechneten und den gemessenen Werten größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Es ist auffällig, daß die beiden Dichloräthylene fast die gleiche Kerrkonstante haben, obgleich *trans*-Dichloräthylen das elektrische Moment $\mu = 0$ und *cis*-Dichloräthylen das Moment $\mu = 1{,}74 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. hat[1]). Diese Übereinstimmung hat ihren Grund in der Gestalt des

1) Die Gewinnung von reinem *trans*-Dichloräthylen aus dem angereicherten Handelsprodukt machte weiter keine Schwierigkeiten. Durch zweimalige Destillation erhielten wir aus 200 cm³ Ausgangsmaterial die zur Herstellung der Lösungen notwendige Menge. Umständlicher war die Reinigung der an *cis* angereicherten Lösung. Wir gingen dabei von 4 Litern aus, die uns von I. G. Farben freundlichst überlassen wurden. Zur Destillation benutzten wir eine 1 m lange Kolonne. Nachdem wir einen Vorlauf von etwa 3,5 *l* verworfen hatten, konnten wir ungefähr 300 cm³ auffangen, die bei 60,0°—60,5° übergegangen sind. 60,3° ist der in der Literatur angegebene Siedepunkt. Das Dipolmoment stimmte mit dem von Müller (18) gemessenen überein. Für die freundliche Überlassung der Apparatur sprechen wir Herrn Prof. Wienhaus auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Polarisationsellipsoids der $C{=}C$-Bindung, die zwar das Polarisationsellipsoid des *trans*-Dichloräthylens anisotrop, das des *cis*-Dichloräthylens aber so angenähert isotrop macht, daß auch das elektrische Moment keine große Doppelbrechung mehr verursachen kann.

Wir müssen auch noch auf den Unterschied zwischen den von uns an Lösungen und den von Stuart (19) an Gasen gemessenen Kerrkonstanten der Dichloräthylene hinweisen:

Tabelle V.

Substanz	$\mathfrak{K} \cdot 10^{12}$ Stuart	$\mathfrak{K} \cdot 10^{12}$ Sachße
cis-Dichloräthylen	7,5	8,2
trans-Dichloräthylen	18,6	8,4

Danach könnte es scheinen, als ob wir zweimal dieselbe Substanz untersucht hätten. Dieser Einwand ist jedoch unberechtigt; denn die von uns gereinigten und sorgfältig voneinander getrennten Substanzen haben die in der Literatur angegebenen, verschiedenen physikalischen Daten gezeigt. Ausgeschlossen erscheint es auch, daß sich in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes *trans*-Dichloräthylen bei etwa 4° C in die *cis*-Form umlagern sollte. Die großen Unterschiede zwischen den Messungen von uns und von Stuart führen wir deshalb auf Solvatationserscheinungen zurück.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, die von Otterbein (2) angegebene Methode, bei aromatischen Verbindungen dem Benzolring und seinem Substituenten Polarisationsellipsoide zuzuschreiben und diese dann tensoriell zu addieren, auch auf aliphatische Verbindungen auszudehnen. Zu diesem Zwecke wurden Messungen und Rechnungen an folgenden Stoffen durchgeführt: den vier Chlorderivaten des Methans, dem Hexachloräthan und den beiden Dichloräthanen, dem Tetrachloräthylen und den beiden symmetrischen Dichloräthylenen. In Tabelle VI sind die zur Rechnung benutzten Moleküldaten zusammengestellt. Daraus wurden für die Polarisationsellipsoide der einzelnen Bindungen die folgenden Werte gefunden:

Tabelle VI.

Substanz	$\mathfrak{K} \cdot 10^{12}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$(b_1+b_2+b_3) \cdot 10^{24}$	$(b_1-b_2) \cdot 10^{24}$	$b_1 \cdot 10^{24}$	$b_2 \cdot 10^{24}$	$b_3 \cdot 10^{24}$
Methylchlorid	41	1,86	13,7	0,9	5,2	4,3	4,3
Methylenchlorid	−13,7	1,59	19,5	—	6,2	7,4	5,9
Chloroform	−28	1,15	25,3	−1,7	7,3	9,0	9,0
Tetrachlorkohlenstoff	1,3	0	31,2	0	10,4	10,4	10,4
Hexachloräthan	4,9	0	48,1	−3,2	13,9	17,1	17,1
Äthylidenchlorid	−3,9	1,98	24,8		8,1	9,3	7,4
Äthylenchlorid	15,3	1,1	24,8				
Tetrachloräthylen	12,8	0	36,4		12,9	9,2	14,3
cis-Dichloräthylen	8,2	1,74	24,7		8,2	5,9	10,6
trans-Dichloräthylen	8,4	0	24,7		7,6	5,9	11,2

Tabelle VII.
Polarisierbarkeiten in 10^{-24} cm^3.

Bindung	Index	α	β	γ
$C{-}Cl$	1	2,21	2,21	3,37
$C{-}H$	2	0,57	0,57	0,81
$C{-}C$	3	0,54	0,54	0,23
$C{=}C$	4	0,94	0,35	3,92

Zur eingehenderen Prüfung der Methode fehlen bisher noch weitere brauchbare Verbindungen. Die Chlorderivate des Methans haben wir alle untersucht, während bei den nicht untersuchten Chlorderivaten des Äthans und Äthylens die Lage der Bindungen zueinander noch viel zu wenig bekannt ist. Es wäre nun zunächst die Aufgabe, an anderen Verbindungen die Stellung der Atome zu bestimmen, an ihnen zu prüfen, ob man den einzelnen Bindungen Polarisationsellipsoide zuschreiben darf, und vielleicht auch noch zu größerer Näherung zu gelangen. Trotz der Unsicherheiten, die in der Kenntnis der Struktur von fast allen untersuchten Molekülen noch vorhanden sind und trotz der dadurch in der Rechnung auftretenden Schwierigkeiten stimmen die beobachteten und die berechneten Kerrkonstanten überall noch relativ gut überein.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1931 bis 1934 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Die Apparatur wurde gemeinsam mit Herrn Dr. G. Otterbein aufgebaut.

Herrn Prof. Dr. Debye spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine dauernde Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso danke ich Herrn Dr. E. H. L. Meyer für seine freundliche Hilfe.

Literaturverzeichnis.

1) E. H. L. Meyer u. G. Otterbein, Physik. Zeitschr. **32**, 290, 1931.
2) G. Otterbein, Diss., Leipzig 1934; Physik. Zeitschr. **35**, 249, 1934.
3) P. Langevin, Ann. chim. et phys. **5**, 70, 1905; Le Radium **7**, 249, 1910.
4) M. Born, Ann. d. Phys. (4) **55**, 1777, 1918.
5) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **64**, 481, 1921.
6) P. Debye, Handb. d. Radiologie. Leipzig 1925, 1. Aufl. **6**, 754; 1934 2. Aufl. **6**, 179.
7) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **65**, 97, 1921.
8) Siehe z. B. Zeitschr. f. Phys. **83**, 447, 1933.
9) L. Chaumont, Ann. d. phys. (9) **5**, 31, 1916.
10) Bennet u. Meyer, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.
11) Moorhead, Phys. Rev. **39**, 788, 1932.
12) E. Teller u. L. Tisza, Zeitschr. f. Phys. **73**, 791, 1932.
13) W. Voigt, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet., hrsgegeb. von L. Graetz. Bd. **1**, 289. Leipzig 1918.
14) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **55**, 358, 1929; **59**, 13, 1929; **63**, 533, 1930.
15) L. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.
16) F. Ehrhardt, Diss. Leipzig 1932; Phys. Zeitschr. **33**, 605, 1932.
17) H. A. Stuart, Molekülbau. J. Springer. Berlin 1934.
18) H. Müller u. H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 821, 1930.
19) H. A. Stuart u. H. Volkmann, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932; Zeitschr. f. Phys. **80**, 107, 1933; **83**, 444, 461, 1933.

(Eingegangen 21. Februar 1935.)

Innere Gleichgewichte in den festen Phasen III[1]).

Von A. Smits.

Weil eine frühere Abhandlung über diesen Gegenstand, welche am 26. April 1934 eingegangen war, erst am 15. November in dieser Zeitschrift[2]) erschien, ist die Abhandlung von E. Justi und M. von Laue, welche am 14. September 1934, und diejenige von A. Eucken, welche am 2. Oktober einging, ohne Kenntnisnahme meiner Abhandlung geschrieben.

Unter Hinweis auf meine letzte Abhandlung will ich nochmals betonen, daß, obwohl man über Umwandlungen höherer Ordnung spricht, in der Meinung, daß solche schon gefunden worden sind, meiner Ansicht nach, bis heute noch keine Resultate erhalten wurden, welche uns zwingen, heterogene Umwandlungen in den festen Phasen anderer Art als die erster Ordnung anzunehmen.

1) Die erste Abhandlung unter demselben Titel erschien Physik. Zeitschr. **31**, 376, 1930, und die zweite Physik. Zeitschr. **35**, 914, 1934.
2) Physik. Zeitschr. **35**, 914, 1934.

Es wurde schon vor vielen Jahren angegeben, daß einer solchen heterogenen Umwandlung eine homogene Umwandlung vorangehen kann, welche von mir die „homogene Vorbereitung" zu der heterogenen Umwandlung genannt wurde.

Weiter möchte ich hier noch in Erinnerung bringen, daß in meiner oben genannten früheren Abhandlung (S. 914) geschrieben wurde: „Wir können aus eigener Erfahrung behaupten, daß, wenn bei derartigen Untersuchungen (Untersuchungen nach der Art der Umwandlung) die Temperatur nicht längere Zeit innerhalb sehr engen Temperaturgrenzen konstant gehalten wird, keine entscheidenden Resultate erhalten werden können. Es leuchtet also ein, daß hier unbedingt eine statische Arbeitsmethode angewandt werden muß." Und in der Zusammenfassung dieser Abhandlung steht: „Nur mittels Messungen an einem Stoff größerer Reinheit, mit Hilfe einer statischen Methode größter Genauigkeit ausgeführt, wird es möglich sein, die Frage nach der Art der Umwandlung zu klären."

Wenn die Substanz nicht sehr rein ist oder die Messungen nicht mit Hilfe einer statischen Methode großer Genauigkeit ausgeführt werden, kann, besonders leicht bei einer heterogenen Umwandlung mit einer homogenen Vorbereitung, der heterogene Teil sich der Beobachtung entziehen, so daß dann eine homogene Umwandlung vorgetäuscht wird[1]).

Es hat sich herausgestellt, daß die Umwandlung von NH_4Cl bei $-30°$ eine heterogene Umwandlung ist, welcher eine homogene Vorbereitung vorangeht. Dabei tritt hier noch eine Erscheinung auf, welche wir heterogene Hysteresis genannt haben.

Diese Hystereseerscheinung ist zu unterscheiden von den allgemein bekannten Verzögerungserscheinungen bei polymorphen Umwandlungen, weil bei diesen letzteren die einmal eingetretene Umwandlung sich bis zur vollständigen Umsetzung in die stabile Modifikation fortsetzt.

Bei NH_4Cl dagegen kann man innerhalb eines Temperaturgebietes von $0{,}3°$ nicht angeben, welche Zustände als metastabil zu betrachten sind, weil jeder Zustand in diesem Hysteresegebiet beliebig lange Zeit aufrechterhalten werden kann. — Es liegt also kein Grund vor, wie es Justi und von Laue machten, hier auf eine Gabelung oder Umwandlung dritter Art zu schließen[2]).

Der Fall Ammoniumchlorid steht bis heute einzig da, und es ist nicht richtig, diesen Fall

1) Diese Gefahr ist sehr groß bei einer kleinen Wärmetönung oder bei einer kleinen Volumenänderung.
2) Physik. Zeitschr. **35**, 945, 1934.

mit dem Fall CH_4 zusammenzukoppeln. In Zusammenhang hiermit sei auf folgende Äußerung Euckens hingewiesen[1]: „Dagegen wurde bis jetzt in zwei Fällen beim CH_4 und NH_4Cl das Volumen in der Nähe des Unstetigkeitspunktes sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur verfolgt."

„Es ergab sich hier die überraschende Tatsache einer Hystereseschleife, d. h. innerhalb eines Intervalls von einigen Zehntelgraden fand man in gut reproduzierbarer Weise bei der Erwärmung eine wesentlich andere Volumentemperaturkurve als bei der Abkühlung."

Ich habe dieses gesperrt drucken lassen, weil ungeachtet der Tatsache, daß CH_4 und NH_4Cl zusammengenommen sind, die hervorgehobenen Worte sich nur auf NH_4Cl beziehen.

Ein Blick auf die V, T-Figur von CH_4[2]) und auf diejenige von NH_4Cl, wie sie von uns gefunden ist[3]), genügt, um einzusehen, daß, wenn die V, T-Figur von CH_4 richtig wäre, dieser Stoff eine ganz andere Art von Umwandlung darstellen würde als NH_4Cl. In der V, T-Figur von CH_4 kommt weder in der Aufwärmungs- noch in der Abkühlungskurve ein vertikaler Sprung vor, so daß das ganze Verhalten auf eine homogene Umwandlung hindeuten würde, während die vertikalen Sprünge in der V, T-Figur von NH_4Cl zeigen, daß die Umwandlung hier heterogen ist. — Das ist der wesentliche Unterschied, welcher übersehen ist. Der einzige Punkt von Übereinstimmung ist das Auftreten von Hysterese, aber auch hier hat man nicht beachtet, daß eine Hystereseschleife wie bei NH_4Cl, mit vertikalen Begrenzungslinien, noch niemals gefunden worden ist, und das hat seinen Grund wahrscheinlich hierin, daß es sich hier um eine Hysterese bei einer heterogenen Umwandlung eines vollkommen reinen Stoffes handelt[4]).

Es ist natürlich recht gut möglich, daß, wenn die Versuche mit vollkommen reinem CH_4, nach der statischen Methode, wiederholt werden, in der neuen V, T-Figur auch vertikale Sprünge auftreten; in diesem Fall würde die CH_4-Umwandlung also auch heterogen sein. — Geben aber die Resultate, welche bis heute erhalten worden sind, ungeachtet ihrer ungenügenden Genauigkeit die Art der Umwandlung richtig an, so ist die CH_4-Umwandlung zu den homogenen Umwandlungen zu rechnen und nicht zu den heterogenen, zu welchen die NH_4Cl-Umwandlung gehört.

Im Zusammenhang mit einigen anderen Äußerungen von Eucken[1]) möchte ich noch folgendes bemerken: Eucken spricht von charakteristischen Tieftemperaturumwandlungen als verkappten Phasenumwandlungen, und ist offensichtlich nicht bekannt mit der Tatsache, daß 1931 in unserer Abhandlung „Über die Transformation des ferromagnetischen Manganarsenids in das paramagnetische"[2]), in welcher zum erstenmal die V, T-Figur eines Hysteresegebietes genau bestimmt wurde, schon ausführlich auseinandergesetzt ist, daß beim Verschwinden der Hystereseerscheinungen zwei Möglichkeiten bestehen. Es ist möglich, daß dann eine stabile kontinuierliche V, T-Kurve auftritt, aber es ist auch möglich, daß im stabilen Zustande eine Diskontinuität auftritt, und es heißt dann wörtlich[3]): „Man könnte also hier in bezug auf die ursprüngliche T, V-Figur von einem verborgenen Umwandlungsgleichgewicht sprechen", und diese Betrachtungen wurden mit zwei Figuren S. 366 und 367 erläutert. — Auch in unserer Abhandlung „Die Umwandlung von festem NH_4Cl bei ungefähr — 30°[4]) wurde auf S. 111 auf diese Anschauungen hingewiesen mit den Worten: „Jedoch ist schon von Smits, Gerding und Vermast auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß in einem solchen Hysteresegebiet eine heterogene Umwandlung statt einer homogenen verborgen liegt[5])."

Die Vorstellung, daß einer scheinbar homogenen Umwandlung mit Hysterese eine verborgene heterogene Umwandlung zugrunde liegen kann, ist also zuerst von uns vorgeschlagen worden.

Dann will ich noch bemerken, daß, wie ich schon zeigte[5]), aus der Komplexität der Phasen die Möglichkeit von verschiedenen Arten von Umwandlungen folgt, nämlich:

1. die heterogene Umwandlung mit oder ohne homogene Vorbereitung,
2. die homogene Umwandlung, und
3. als Übergangsfall eine Umwandlung, wobei in einem gewissen Punkt sowohl die Umwandlungswärme als die isotherme Volumenänderung bei der Umsetzung null sind (wie im Ehrenfestschen Fall).

1) Physik. Zeitschr. **35**, 955, 1934.
2) Heuse, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **147**, 266, 1930.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166**, 97, 1933.
4) Wir beabsichtigen auch andere heterogene Umwandlungen nach unserer statischen Methode zu studieren und erwarten, daß die Erscheinung der heterogenen Hysterese immer in stärkerem oder schwächerem Maße auftreten wird.

1) l. c.
2) A. Smits, H. Gerding u. F. Vermast, Zeitschr. f. phys. Chem., Bodenstein-Festband S. 357, 1931; vgl. auch Rec. Trav. Chim. 51, 1178, 1932.
3) l. c., S. 367.
4) Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166**, 97, 1933.
5) Physik. Zeitschr. **35**, 916, 1934.

Diese Möglichkeit hängt zusammen mit dem Auftreten eines oberen kritischen Mischpunktes im pseudobinären System, und deshalb würde man hier von einer kritischen Umwandlung sprechen können.

Es leuchtet ein, daß die Umwandlung Dampf ⇄ Flüssigkeit sich mittels der Theorie der Allotropie in gleicher Weise behandeln läßt. Dieses ist schon geschehen, und die T-, X-Figur 39, S. 33[1]) zeigt, daß beim kritischen Druck des unären Systems eine Linie für die inneren Gleichgewichte der fluiden Phasen auftritt, welche bei der kritischen Temperatur einen Inflexionspunkt mit einer horizontalen Tangente besitzt, wo also

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2T}{dx^2} = 0.$$

Bei einem höheren Druck besitzt die genannte Linie noch einen Inflexionspunkt, aber die Tangente ist nicht mehr horizontal.

Es besteht hier selbstverständlich vollkommene Ähnlichkeit mit den gegebenen Betrachtungen betreffend Umwandlungen in der festen Phase. Im Zusammenhang hiermit möchte ich auf das hinweisen, was Eucken über das hyperkritische Gebiet sagt.

Schließlich will ich noch etwas bemerken im Zusammenhang mit den Resultaten der Bestimmung der Molekularwärme des festen Methans, bei verschiedenen Argonzusätzen, welche von Perlick erhalten worden sind.

Eucken schreibt: „Es war zu erwarten, daß der Argonzusatz zum reinen Methan 1. eine Herabsetzung der Hemmung bewirkt, 2. daß die Hemmung bei genügend hohem Argonzusatz nicht mehr wirklich von der Zahl der bereits rotierenden Methanmoleküle abhängt, daß also das bei reinem Methan verhältnismäßig schmale Umwandlungsintervall sich ausbreitet, und daß damit tatsächlich zum mindesten ein ähnliches Gesamtbild erhalten wird, wie wir bei einzelnen gehemmten Rotatoren zu erwarten haben." Im Zusammenhang hiermit scheint es mir nützlich, anzugeben, was phasentheoretisch zu erwarten ist, wenn man einem Körper mit einer heterogenen Umwandlung und einer homogenen Vorbereitung einen zweiten Stoff zufügt, welcher mit dem ersten Mischkristalle bildet[2]).

Die Temperatur des Umwandlungspunktes eines einfachen Stoffes wird bekanntlich nach unseren thermodynamischen Betrachtungen durch Zusatz eines zweiten Stoffes erniedrigt oder erhöht.

Setzen wir den meist vorkommenden Fall einer Erniedrigung des Umwandlungspunktes voraus, so genügt es, hier die allgemeine Lage der Mischkristallphasen anzugeben, welche an der Seite der ersten Komponente bei verschiedenen Temperaturen koexistieren können, wie das in Fig. 1 geschehen ist.

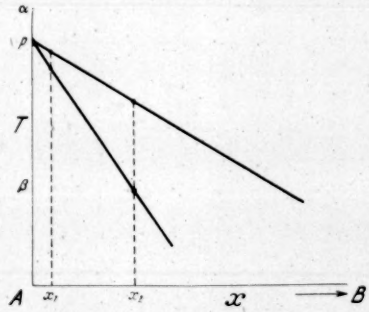

Fig. 1.

Wenn wir mit reinem A anfangen, so ist zu bemerken, daß wenn die Energie, als Funktion der Temperatur, in Fig. 2 dargestellt wird, die

Fig. 2.

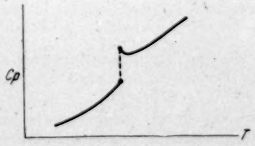

Fig. 3.

hiermit übereinstimmende C_p, T-Figur eine Gestalt hat, wie in Fig. 3 angegeben ist.

1) Theorie der Allotropie, Leipzig 1921.

2) Es sei hier mit Nachdruck betont, daß wir bei den hier folgenden Betrachtungen absichtlich davon absehen, daß die C_p-Bestimmung, weil sie nicht eine statische Methode ist, auch bei Mischungen niemals mit vollkommener Sicherheit den wirklichen Verlauf von C_p mit der Temperatur in dem Umwandlungsgebiet des festen Stoffes wird erkennen lassen.

Wählen wir jetzt eine Zusammensetzung x_1, so ist die ε, T-Figur wie in Fig. 4 gezeichnet worden ist, während die hiermit übereinstimmende C_p, T-Figur dann die Gestalt hat, wie in Fig. 5 angegeben.

Fig. 4.

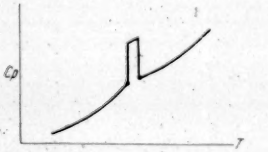

Fig. 5.

Nehmen wir jetzt eine Zusammensetzung, welche merklich mehr von der B-Komponente enthält, so sind natürlich die Winkel zwischen den ε-Kurven viel kleiner, und die Schnittpunkte liegen in der Temperatur viel mehr auseinander. Infolgedessen ist die ε, T-Figur dann wie in Fig. 6 und die C_p, T-Figur wie in Fig. 7.

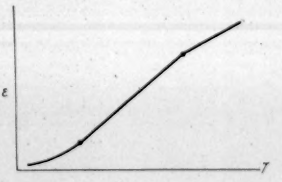

Fig. 6.

Fig. 7.

In der C_p, T-Figur sind also die Sprünge, welche stark auseinander liegen, nur sehr klein. — Es ist bekannt, daß bei Experimenten, welche nicht statisch ausgeführt werden, und wobei möglichst viel Punkte bestimmt werden, man Sprünge als kontinuierlich verlaufende Änderungen findet, so daß man experimentell statt Fig. 5 eine Kurve wie in Fig. 8 und statt Fig. 7 eine Kurve wie in Fig. 9 bekommen kann. Der untere Inflexionspunkt auf der C_p-Kurve in

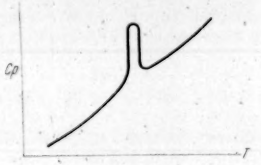

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 9 wird bei größeren Zusätzen von B bei relativ tiefen Temperaturen liegen können. — Welche C_p, T-Kurven bei zwischenliegender Zusammensetzung auftreten werden, ist leicht einzusehen.

Ich will noch ausdrücklich betonen, daß diese letzten Betrachtungen über die ε, T- bzw. C_p, T-Kurve nur als eine Mahnung, bei der Interpretation der Resultate große Vorsicht zu beachten, aufzufassen sind.

Denn auch für den Fall, daß CH_4 vollkommen rein gewesen wäre, und dieser Stoff eine heterogene Umwandlung zeigte, würde man bei dem Studium des Systems CH_4 + Argon, C_p, T-Kurven erhalten können, welche den von Perlick beobachteten sehr ähnlich sind. Damit ist natürlich absolut nicht gesagt, daß die C_p, T-Kurve des Methans in Wirklichkeit Sprünge zeigen muß. Dieses ist ein Problem, das nur durch neue Untersuchungen mit vollkommen reinem Methan, mittels einer statischen Methode, zu lösen ist.

Es ist hier angenommen, daß der erste Stoff A eine heterogene Umwandlung zeigt. Ist die Umwandlung eine stark verlaufende homogene Umwandlung, wie ich in Fig. 5 meiner letzten Abhandlung[1]) zeichnete, so wird die Zufügung eines indifferenten Stoffes B bewirken, daß die Kurve, welche die Verschiebung des inneren Gleichgewichts zwischen α und β in den Mischkristallen von konstanter Konzentration am

1) l. c., S. 916.

indifferenten Stoff mit der Temperatur angibt, um so flacher verläuft, je größer die Konzentration des indifferenten Stoffes ist.

Fig. 10.

Bei $X=0$ ist die ε, T-Kurve wie in Fig. 10, und bei der Temperatur des Inflexionspunktes besitzt die C_p, T-Linie ein Maximum. Eine Folge hiervon ist, daß die ε, T-Kurve, welche für $X=0$ eine Gestalt hat, wie in Fig. 10 angegeben, um so flacher verlaufen wird, je größer X ist.

Die C_p, T-Kurve, welche bei der Temperatur des Inflexionspunktes der ε-Kurve einen Maximalwert besitzt, wird ebenfalls bei wachsendem X-Wert mehr und mehr abgeflacht, so daß schließlich das Maximum sogar verschwindet.

Ich will hier noch hervorheben, daß das von Eucken angegebene kinetische Bild der Beeinflussung der Umwandlung des Methans durch Argonzusätze richtig sein kann. Weil aber thermodynamisch immer eine Erniedrigung oder eine Erhöhung des Umwandlungspunktes auftreten muß[1]), ist es nicht erlaubt, ohne weiteres aus der gefundenen Änderung des Umwandlungspunktes zu schließen, daß die genannte kinetische Vorstellung die richtige ist.

Wir hoffen, bald sagen zu können, wie die Art der Umwandlungen ist, welche verschiedene Stoffe bei niedriger Temperatur zeigen. Wir studieren jetzt die anderen Ammoniumhaloiden und bei NH_4J die beiden Umwandlungen.

Daneben werden auch noch andere Stoffe, welche typische heterogene Umwandlungen zeigen, nach derselben Methode untersucht werden.

Bemerkung der Schriftleitung: Professor Eucken, dem wir einen Korrekturabzug der vorstehenden Arbeit vorlegten, teilt uns mit, daß er zu derselben gelegentlich der bevorstehenden Veröffentlichung einer neuen Experimentalarbeit über die Umwandlung des CH_4 bei 20,4° Stellung nehmen wird.

[1]) Ausgenommen bei Systemen optischer Antipoden.

Amsterdam, Januar 1935. Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 18. Januar 1935.)

Dielektrisches Verhalten von Alkoholen und Äther in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von F. H. Müller und P. Mortier.

Die Werte der Molekularpolarisationen bei unendlicher Verdünnung lassen sich für eine Anzahl von Dipolsubstanzen als eine glatte Funktion der Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Lösungsmittel darstellen (1). Bei geeigneter Wahl der Ordinate genügt sogar für alle Substanzen eine einzige solche DK.-Funktion (2). Es fällt nun auf, daß gerade diese selbe Gruppe von Stoffen, die sich der erwähnten DK.-Funktion gut fügt, auch eine von van Arkel und Snoek (3) aufgestellte Formel erfüllt, die die Abhängigkeit der Molekularpolarisation von der Konzentration der Lösungen beschreibt. So liegt die Vermutung nahe, daß zwischen diesen beiden Dingen ein gewisser Parallelismus besteht.

Diese Vermutung läßt sich leicht nachprüfen, da man eine Reihe von Substanzen kennt, für die die van Arkelsche Formel nicht zutrifft. So zeigen z. B. die betreffenden Kurven für die Alkohole (4) an Stelle des charakteristischen monotonen Abfalls der Polarisation mit wachsender Konzentration sogar Minimum und Maximum. Aber auch der Äthyläther (5) mit seinem fast konzentrationsunabhängigen Wert der Molekularpolarisation ist ein solches Beispiel für „nicht van Arkelsche" Assoziation. Der Zweck unserer Messungen war es nun, für diese Substanzen — Alkohole und Äthyläther — die Polarisationswerte bei unendlicher Verdünnung in verschiedenen Lösungsmitteln festzustellen und nachzusehen, ob auch diese sich der erwähnten DK.-Regel nicht fügen. Das heißt also: es sollte geprüft werden, ob tatsächlich abweichendes Verhalten in einem Sinne ein gleiches in dem anderen zur Folge hat. Da wir zur Diskussion dieser Frage den Verlauf der Polarisation bei sehr geringen Konzentrationen benötigten, ergaben die Untersuchungen zugleich noch einige Aussagen über das Verhalten von Alkoholen bei hohen Verdünnungen.

Apparatelles, Substanzen, Resultate.

Die Messungen wurden mit einer schon früher beschriebenen Apparatur (6) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle im einzelnen nur auszugsweise dargestellt, Fig. 1, 2 und 6 geben die gesamten erhaltenen P_2-Werte.

Die verwendeten Lösungsmittel Hexan, Dekalin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff wurden in der üblichen Weise behandelt (6), der Normalpropylalkohol (reinst von

Tabelle I.

f_2	ε_{12}	ϱ_{12}	P_2
n-Propylalkohol in CCl_4. $t = 20°$ C.			
0,00000	2,2338	1,5916	28,165
0,00158	2,2392	1,5905	79,1
0,00555	2,2537	1,5879	80,6
0,00816	2,2620	1,5866	77,2
0,02000	2,2979	1,5781	73,6
0,05517	2,3886	1,5563	65,4
0,11698	2,5991	1,5191	66,9
0,16522	3,0114	1,4865	83,7
n-Propylalkohol in C_6H_6. $t = 20°$ C.			
0,00000	2,2840	0,87882	26,617
0,00199	2,2915	0,87867	77,2
0,00245	2,2938	0,87864	80,3
0,00336	2,2959	0,87856	74,4
0,00616	2,3057	0,87830	74,0
0,05269	2,5066	0,87509	81,2
0,09575	2,7289	0,87231	87,5
Methylalkohol in Benzol. $t = 20°$ C.			
0,00195	2,2917	0,87882	68,0
0,00214	2,2923	0,87882	67,2
0,00348	2,2969	0,87865	66,0
0,00437	2,2999	0,87862	64,9
0,00601	2,3056	0,87854	64,1
0,01109	2,3298	0,87834	71,2
0,01129	2,3298	0,87821	70,5
0,01173	2,3324	0,87840	70,9
0,01616	2,3503	0,87830	69,9

Kahlbaum) und Äthyläther (desgleichen, wasserfrei) direkt verwendet. Der Methylalkohol wurde mehrere Stunden über frisch gebranntem Kalk gekocht und unter Luftabschluß destilliert.

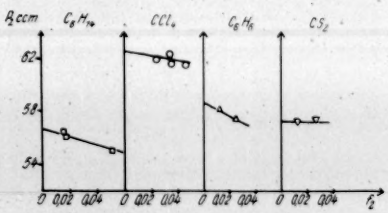

Fig. 1. Polarisationen P_2 für Äthyläther in Abhängigkeit von der Konzentration f_2.

Die Methylalkohollösungen zeigten bei der DK.-Messung eine sehr seltsame Erscheinung. Wenn wir die Lösungen in der üblichen Weise mit getrockneter Preßluft aus dem Kondensator in das Vorratsgefäß zurückpreßten und wieder einlaufen ließen, dann war der abgelesene Kapazitätswert gesunken, entsprechend einer DK.-Verkleinerung. Durch etwa zehnmaliges derartiges Umfüllen ließen sich die Kapazitätsdifferenzen zwischen Lösungen und LM. auf weniger als die Hälfte reduzieren. Dabei kam die Lösung kaum mit Luft in Berührung. Frisch hergestellte Lösungen aber ergaben stets bei der ersten Ablesung reproduzierbare Werte, so daß wir sicher sind, daß trotz dieser Erscheinung die von uns in den Tabellen gegebenen $_\infty P_2$ für Methylalkohol zuverlässig sind. Allerdings haben wir bei Methylalkohol nicht bis zu so kleinen Konzentrationen messen können wie bei Propylalkohol, der diese Erscheinung nur andeutungsweise bei den geringsten Konzentrationen zeigte. [Ähnliche Beobachtungen übrigens schon bei Stranathan! (7).] Vielleicht ist die Erklärung die, daß trotz des vorsichtigen Umfüllens die Alkoholmoleküle infolge sehr großer Hykroskopie ihre Dipolmomente durch geeignete Anlagerung eines

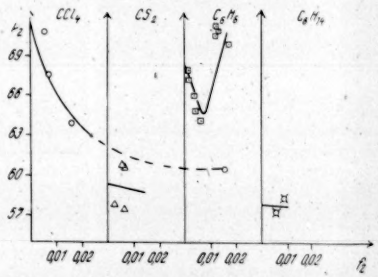

Fig. 2. Polarisationen P_2 für Methylalkohol in Abhängigkeit von der Konzentration f_2.

Wassermoleküls ungefähr zu Null kompensieren. Die bekannte Erscheinung, daß eine alkoholische Benzollösung z. B. das Vielfache an Wasser aufnimmt als reines Benzol, scheint diese Annahme zu bestätigen. Dazu kommt noch die von dem einen von uns gemachte Erfahrung — auch sonst schon in der Literatur (8) bekannt —, daß die Aufnahme von Wasser aus feuchter Luft viel intensiver stattfindet als die Aufnahme von Wasser aus der berührenden flüssigen Phase.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den in der Literatur vorhandenen zeigt gute Übereinstimmung.

Diskussion.

a) Lösungsmittelabhängigkeit.

In der Tabelle II sind in den ersten drei Spalten die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte der Molekularpolarisation, die sich aus unseren Messungen ergeben haben, zusammengestellt. Es zeigt sich, daß diese Polarisationen sowohl für die Alkohole als auch für den Äther nicht dem früher gefundenen DK.-Gesetz gehorchen. Alle drei untersuchten Substanzen besitzen vielmehr in Hexan und Schwefelkohlenstoff die gleiche, in Benzol teilweise eine höhere und in Tetrachlorkohlenstoff alle eine deutlich der gegenüber der Hexanlösung erhöhte Polarisation. Da diese Substanzen sich in bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit nicht der van Arkelschen Formel fügen, haben wir dieses abweichende Verhalten erwartet. Ein

Tabelle II.

Polarisationswerte ${}_{\infty}P_2$ in ccm. $t = 20°$ C.

Gelöste Substanz		Lösungsmittel					(R_2)
		C_6H_{14}	$C_{10}H_{18}$	CCl_4	C_6H_6	CS_2	
DK. →		1,9	2,18	2,23	2,28	2,64	
OH	CH_3OH	59 ± 2	—	74 ± 2	70 ± 2	60 ± 2	8,1
	$n-C_3H_7OH$ ..	76 ± 1	77 ± 1	82 ± 1	81 ± 1	76 ± 1	17,5
O	$C_2H_5OC_2H_5$.	57 ± 1	56 ± 1	62 ± 1	58,5 ± 1	57 ± 1	22
CO	CH_3COCH_3 .	183	—	192	176	170	1)
	$C_6H_5COC_6H_5$	241	239	245	242	230	1)

1) Werte entnommen von H. Müller, l. c.

Abweichen von der van Arkelschen Formel, die ja nur die mittlere elektrische Wirkung der Dipole aufeinander erfaßt, bedeutet nämlich eine wahre Assoziation, eine Bildung von Komplexen zwischen den gelösten Molekülen. Solche Moleküle aber, die aufeinander so starke Kräfte ausüben, daß sie Aggregate bilden können, werden auch eher mit dem Lösungsmittel in engere Wechselwirkung treten.

Wir möchten aber noch gern verstehen, auf Grund welcher molekularer Eigenschaften für diese Substanzen ein anders geartetes Benehmen resultiert. In der Literatur über die Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmomentes sind im wesentlichen zwei Meinungen vertreten. Die eine geht von der oben erwähnten DK.-Regel aus und hält eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für wahrscheinlich, die nur in besonderen, aber immer qualitativ verständlichen Fällen durchbrochen wird (9). Die andere Betrachtungsweise stellt in den Vordergrund, daß verschiedene Substanzen, sogar ganze Gruppen solcher, sich in bestimmten Lösungsmitteln abweichend verhalten. Diese Feststellung führte zur Annahme von Lösungsmitteln mit „hohen molekularen" Feldern, angeregt wohl zuerst von K. L. Wolf (10) anläßlich der Messungen an Ketonen in CCl_4, etwas weiter ausgeführt in einer Arbeit von Fuchs und Donle (11) und neuerdings von Fuchs und Wolf (12). Wir glauben heute, daß in beiden Fällen die Tatsachen von zwei konträren Gesichtspunkten aus betrachtet wurden und daß es deshalb eine gemeinsame Basis gibt, von der aus man versteht, wie je nach Art des zu untersuchenden gelösten Moleküls die eine oder andere Wechselwirkung mit dem betreffenden Lösungsmittel in den Vordergrund tritt.

Das läßt sich gut an Hand unserer Alkohol- und Äthermessungen unter Heranziehung von früheren Ergebnissen (13) zeigen. Wir besitzen nämlich nun eine Reihenfolge von Substanzen, die den Übergang von einem Typus zum anderen verkörpert. In Fig. 3 sind die prozentualen Änderungen der Orientierungspolarisationen — nur diese allein hängen wesentlich vom Lösungsmittel ab — relativ zu den in Hexan gefundenen Werten angegeben. Dabei haben wir die untersuchten Stoffe gleich in passender Art gruppenweise so zusammengefaßt, daß zusammengehörige Substanzen in die gleiche Kurve eingetragen wurden. Wir sehen, daß z. B. in der untersten Kurve Substanzen mit normalem DK.-Abfall eingetragen worden sind. Darüber kommen die Ketone und schließlich Äther und die Alkohole.

Lassen wir zunächst die für die Alkohole in CCl_4 und in C_6H_6, ferner die für Äther und die Ketone in CCl_4 gemessenen Werte außer Betracht! — Wir kommen auf diese Fälle später

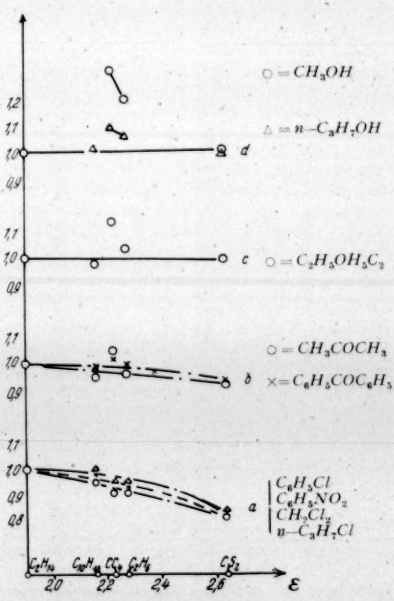

Fig. 3. Orientierungspolarisationen verschiedener Substanzen, aufgetragen als Funktion der DK. des Lösungsmittels, bezogen auf den Wert in Hexan als Einheit.

zurück. — Dann liegen die übrigen Werte innerhalb der für solche Messungen ziemlich großen Fehlergrenzen auf Kurven, die etwa den

eingezeichneten Linien entsprechen: Für den normalen Typ *a* findet ein ungefähr 20 Proz. betragender Abfall der Polarisationswerte beim Übergang von Hexan zum Schwefelkohlenstoff statt. Für die Ketone (Typ *b*) beträgt dieser nur 10 Proz., für den Äther und die Alkohole (Typ *c* und *d*) bleiben die Werte ungefähr konstant. Diese Betrachtungsweise, die natürlich aus dem hier angegebenen geringen Versuchsmaterial noch nicht zwingend gefolgert werden kann, wird weiterhin nahegelegt durch Messungen, die Higasi und andere in Äther (14) und Chloroform (15) als Lösungsmittel durchgeführt haben. Obgleich wir solche aus Dipollösungsmitteln gewonnenen Ergebnisse mit Vorsicht behandeln müssen, ist es sehr bezeichnend, daß Substanzen vom Typus *a* (z. B. Nitrobenzol) eine weitere Polarisationsabnahme zeigen, Substanzen wie Alkohole oder auch Anilin (beide Typus *d*) Polarisationszunahme liefern. In gleicher Richtung deuten noch ältere Messungen von Hassel und Uhl (16).

An Hand weiterer Untersuchungen konnte Higasi (17) feststellen, daß Substanzen mit abnehmenden Polarisationswerten (Typ *a*) positive Kerrkonstanten, solche mit gleichbleibenden oder zunehmenden Polarisationen (Typ *c*, *d*) negative Kerrkonstanten besitzen. Er versucht, diesen Zusammenhang mit Hilfe einer Art Induktionseffekt im Sinne von W. Weigle (18) zu verstehen. In gleicher Weise läßt eine kürzlich veröffentlichte, im Anschluß an Rechnungen von Raman und Krishnan (19) von Govinda Rau (20) ausgearbeitete Theorie der Lösungsmittelabhängigkeit die Möglichkeit mehrerer verschiedener Typen zu, wobei für jede Gruppe eine regelmäßige Abhängigkeit von der DK. des Lösungsmittels, wie sie durch das Experiment gefordert wird, herauskommt. Es zeigt sich, daß für die Zugehörigkeit zu einem gewissen Typus die Orientierung des Dipolmomentes im Molekül maßgebend ist, und zwar gilt in Übereinstimmung mit Higasis Feststellung die Regel, daß die Substanzen zum Typus *a* gehören, für die Moment und Achse größter Polarisierbarkeit parallel gerichtet sind, dagegen Substanzen zum Typus *c* zu rechnen sind, falls beide Richtungen aufeinander senkrecht stehen (Alkohol und Anilin). Hat diese Theorie recht, so genügt zur Erklärung der allgemeinen Lösungsmittelabhängigkeit also die Kenntnis der Richtung des Momentes im Molekül. Für die in gewissen Lösungsmitteln auftretenden Besonderheiten dagegen müssen noch andere Eigenschaften des Moleküls maßgebend sein. Wir möchten meinen, daß es zur Erklärung dieser Fälle oft ausreicht, die exzentrische Lage des Dipols im Molekül zu beachten.

Wir haben nach einer von H. A. Stuart (21) angegebenen Methode, mit deren Hilfe man sich leicht Molekülmodelle so bauen kann, daß sie die wirkliche Raumerfüllung möglichst getreu beschreiben, für zwei hier in Frage kommende Moleküle die entsprechenden Figuren gezeichnet

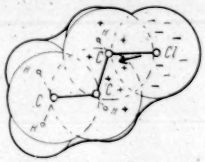

Fig. 4. Modell für *n*-Propylchlorid[1]).

Fig. 5. Modell für *n*-Propylalkohol[1]).

(Fig. 4 und 5). Sie stellen das normale Propylchlorid und den genau entsprechenden *n*-Propylalkohol dar. Im ersten Molekül liegt die Polarität ziemlich im Inneren, im Falle des Alkohols aber ist sie im wesentlichen durch die *OH*-Gruppe bedingt, liegt also sehr oberflächlich.

Im Propylchlorid wird das Chlorende des Moleküls negative Ladung zeigen. Die positive Ladung sitzt nach der Molekülmitte zu. Und es wird in diesem Falle in dem Ausdruck: Moment = Abstand × Ladung der mittlere Ladungsüberschuß klein, der Abstand groß sein: die elektrische Asymmetrie ist also ziemlich gleichmäßig über das Molekül verteilt. Ganz anders bei Alkohol! Dort ist der Sitz der Polarität im wesentlichen die *OH*-Gruppe. Das Elektron des Wasserstoffs ist zum Sauerstoff herübergezogen worden. Das in der äußeren Elektronenschale des *O*-Atoms liegende Proton ist der Ort des positiven Ladungsüberschusses. Zudem soll in Fällen, wo Wasserstoff beteiligt ist, nach J. D. Bernal (22) die effektive Ladung groß, der Abstand klein sein, so daß trotz des gleichen Betrages des Momentes die Polarität räumlich viel konzentrierter ist und sehr nahe der Molekülloberfläche liegt.

Man kann sich denken, daß diese Oberflächennähe benachbarten Molekülen gestattet,

1) Diese Figuren stellen natürlich nur die Projektionen in bestimmten Richtungen dar. Die Daten für die Kernabstände sowie für die Wirkungsradien gebundener Atome sind dem Buche von H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 49, 79 entnommen.

in den Bereich sehr hoher Dipolfelder zu gelangen, und so treten für bestimmte, dafür besonders geeignete Lösungsmittel wie für C_6H_6 mit seiner Ringspannung oder CCl_4 mit seinen starken Partialmomenten Tendenzen zur Bildung von Anlagerungen auf. Wolf und Fuchs (23) bezeichnen diese als Solvatationskomplexe. Diese Anlagerungstendenzen aber fallen weg, sobald wir es mit Molekülen mit zentral gelegenem Moment zu tun haben. Das elektrische Dipolfeld außerhalb der Wirkungssphäre des Moleküls ist dann schon wesentlich abgeklungen. Nitrobenzol, Chlorbenzol usw. verhalten sich also auch in solchen Lösungsmitteln normal (24). Deshalb möchten wir nicht allgemein vom „hohen Molekularfelde" des Benzols oder des Tetrachlorkohlenstoffs sprechen, da dieses ja nur bei Anwesenheit eines geeigneten Partners zur Betätigung kommt.

Welche Kräfte für die Bildung von Solvatationskomplexen maßgebend sind, kann man vorläufig noch nicht entscheiden. Es könnten z. B. Coulombsche Wechselwirkungen sein. Dieser Fall ist vielleicht bei den Alkoholen verwirklicht, wobei man wahrscheinlich schon mit der wirklichen Ladungsverteilung im Molekül und nicht mit mathematischen Dipolen rechnen muß. Aber auch Kräfte im Londonschen Sinne (eine Art Nebenvalenzen) sind denkbar. Diese könnte man für die Lösungen von Halogenen in Benzol vermuten (25). [Vergleiche auch (26), (27), (28), (29)[1]).]

Sicherlich würde eine umfassende systematische Untersuchung solcher Komplexe uns interessante Einblicke in die Natur der zwischen Molekülen wirkenden Kräfte bringen können. Doch wird man dabei stets nur etwas über spezielle Wechselwirkungen erfahren, während die weitere Klärung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Polarisationsverlaufes mit dem Lösungsmittel wesentlich dazu beitragen kann, uns neue Einblicke in den normalen Kopplungsmechanismus zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit zu verschaffen (30).

b) Konzentrationsabhängigkeit.

Für die Festlegung der Werte ${}_\infty P_2$ war es im allgemeinen nötig, die Molekularpolarisationen über einen ganzen Konzentrationsbereich zu ermitteln. So ergibt sich aus unseren Messungen zugleich noch für die Alkohole ein gewisser Einblick in das Verhalten bei sehr geringen Konzentrationen.

Fig. 6 stellt die von uns gefundenen Polarisationswerte für Propylalkohol in Abhängigkeit von der Konzentration dar. Wir ersehen daraus, daß in allen genügend genau vermessenen Fällen die P_2-Kurve gegen die Konzentration Null hin nach oben verläuft. Es scheint, daß dieses Einmünden in die Ordinatenachse mit negativer Tangente stets auftreten muß, falls man nur bei genügend hohen Verdünnungen

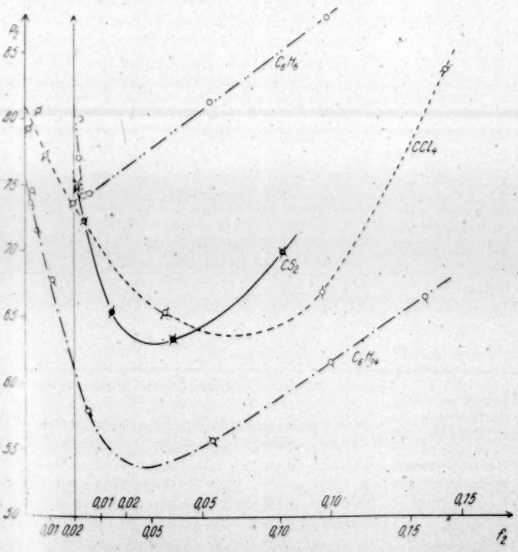

Fig. 6. Polarisationen P_2 für n-Propylalkohol in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Konzentration f_2. (Die Kurven für die C_6H_6 und CS_2-Lösungen sind gegen die anderen etwas verschoben gezeichnet worden.)

1) Bei Diskussionen solcher Untersuchungen über Wechselwirkungskräfte wird man jedoch äußerst vorsichtig sein müssen. So haben z. B., wie mir scheint, Briegleb und Kambeitz [Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 251, 1934] den allgemeinen Gang der Polarisationswerte mit der DK. und Temperatur des Lösungsmittels bei Vergleichung ihrer Messungen in Naphthalin mit solchen in Benzol außer acht gelassen. Eine Umrechnung zeigt, daß dann nicht mehr ganz so schöne Schlußfolgerungen gezogen werden können.

noch mit ausreichender Genauigkeit messen kann. Außerdem zeigt sich, daß das Minimum von P_2 für denselben Alkohol in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Werten liegt. Auch ist das Verhältnis von ${}_\infty P_2 (f_2 = 0)$ und $P_2^{\min}$ nicht konstant. In der Variation dieser drei Größen

$$\frac{dP_2}{df_2}\,(f_2 = 0); \quad \frac{{}_\infty P_2}{P_2^{\min}}; \quad f_{2\,\min}$$

zeigt sich der verschiedene Einfluß der Lösungsmittel auf den komplizierten Assoziationsmechanismus der Alkohole[1]).

Wie schon zu Beginn der Veröffentlichung erwähnt, befolgt der Alkohol in keiner Weise das Gesetz der van Arkelschen Assoziation. Die Polarisation läßt sich also nicht in Abhängigkeit von der Konzentration durch die folgende Formel

$$P = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT + cn\mu^2}\right)$$

mit einem konstanten Wert c wiedergeben[2]). In der graphischen Darstellung (Fig. 7) bedeutet es

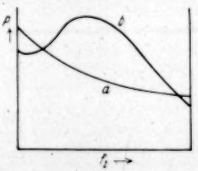

Fig. 7. Polarisation als Funktion der Konzentration für Substanzen von verschiedenartigem Verhalten.

im wesentlichen, daß die Polarisation als Funktion des Molenbruchs nicht den monotonen Abfall vom Typus *a*, sondern irgendeinen anderen Verlauf zeigt (*b*). Da nun aber für sehr kleine Konzentrationen auch die Alkoholkurve zunächst abfällt, so könnte man vermuten, daß wenigstens in diesem Bereich van Arkelsche Assoziation vorhanden ist, die erst bei großen Konzentrationen durch eine überlagerte wahre Assoziation gestört wird. Um dieses zu entscheiden, haben wir für die Alkohole aus der Tangentenrichtung im Punkte $f_2 = 0$ die van Arkelsche Konstante c berechnet. Es gilt nämlich

$$c = N \cdot \frac{1}{({}_\infty P_2 - R_2)^2} \cdot \frac{dP_2}{dn}.$$

Für den Propylalkohol erhalten wir mit dieser Formel die folgenden viel zu großen Werte:

C_6H_{12}: $c \sim 35$ $\quad CCl_4$: $c \sim 11$ $\quad C_6H_6$: $c \sim 60$
CS_2: $c \sim 17$.

Da die normalen Werte für c zwischen 1,1 und 1,8 liegen, zeigt sich, daß schon bei den höchsten untersuchten Verdünnungen die gegenseitige Wechselwirkung der Alkoholmoleküle größer ist als die auseinandertreibende Kraft der Lösungsmittel. Substanzen mit van Arkelscher Assoziation zeigen kryoskopisch und ebullioskopisch kaum Komplexbildung, während sich die in gleicher Weise bestimmten Assoziationsfaktoren für echt assoziierende Substanzen wesentlich von eins unterscheiden. Diesbezügliche Messungen stimmen mit unseren hier gezogenen Schlüssen überein[1]).

Nun sollte außerdem bei größerer dissoziierender Kraft des Lösungsmittels die c-Konstante abnehmen; van Arkel und Snoek (31) vermuten aus früheren Untersuchungen, daß die Lösungsmittel dabei in der folgenden Reihenfolge anzuordnen sind: gesättigte Paraffine, Tetrachlorkohlenstoff, Zyklohexan, Mesitylen, Benzol $\diagup$ Dioxan / Dimethylpyrazin. Wir sehen, daß in unserem Falle mindestens das Benzol herausfallen würde.

Erst wenn man den verschieden stark ausgeprägten „Wellencharakter" der Polarisationskurve (siehe Fig. 7, Typus *b*) als Maß für die dissoziierende Kraft wählt, ordnen sich unsere Ergebnisse vollkommen in die obige Reihenfolge ein. Als Maß für die „Wellung" haben wir das Verhältnis ${}_\infty P_2 / P_{2\,\min}$ eingeführt. Tatsächlich wird dann die Reihenfolge der Lösungsmittel, z. B. für den Propylalkohol: Hexan—Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol (siehe Fig. 6). Zugleich aber würde diese Annahme auch mit den Messungen für Äthylalkohol in Äther [Higasi (32)] und in Dimethylpyrazin [Snoek (33)] sowie von *n*-Butylalkohol in Dioxan [Smyth, Walls (34); vgl. hiermit die Ergebnisse derselben Autoren (35) am gleichen Alkohol in Benzol, Heptan und Zyklohexan!] gut verträglich sein; denn die Wellung der

1) Die schon bekannten Resultate fügen sich in dieses Bild vollkommen ein. Vergleiche vor allem die Arbeiten von Smyth und Mitarbeitern (Journ. Amer. Chem. Soc.) und die neueren Untersuchungen von K. L. Wolf und seinen Schülern (Literatur im Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, I B).

2) Diese Formel geht aus der von P. Debye für Gase und verdünnte Lösungen angegebenen durch Hinzufügen eines Gliedes $cn\mu^2 \sim \frac{\mu^2}{r^3}$ hervor (n = Anzahl Dipole pro ccm), welches ein Maß für die Wechselwirkungsenergie der Dipole im Abstande r ist.

1) Vgl. z. B. G. Berger, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22**, 283, 1933 und **28**, 95, 1935, ferner Messungen von K. Fredenhagen und Mitarbeitern: Physik. Zeitschr. **36**, 321, 1935.

P_2 f_2-Kurve ist in Äther und Dioxan fast, in Dimethylpyrazin ganz verschwunden.

Vergleichen wir schließlich noch unsere Ergebnisse mit der kürzlich vorgeschlagenen Theorie der Alkoholassoziation von K. L. Wolf (36)! In dieser wird eine Erklärung für den wellenartigen Konzentrationsverlauf durch sukzessive Bildung von Agglomeraten mit zunächst zwei, dann drei, schließlich mehr Molekülen versucht. Gerade die hier festgestellte Tatsache, daß auch schon bei geringsten Konzentrationen die gegenseitige Wechselwirkung der gelösten Alkoholmoleküle stärker ist — weit stärker, als es für die anderen assoziierenden Dipolsubstanzen der van Arkelschen Formel nach zu erwarten wäre —, ist ein weiterer Beweis dafür, daß der in der Wolfschen Theorie eingeschlagene Weg einer besonderen Betonung der Wirkung der gelösten Moleküle aufeinander richtig ist.

Zum Schlusse möchten wir unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Debye, für wertvolle Diskussionen bestens danken. Ferner möchte der eine von uns (P. M.) auch an dieser Stelle dem Leipziger Physikalischen Institut für die erwiesene Gastfreundschaft, sowie der Vlaamsche Wetenschappelijke Stichting für die Gewährung eines Forschungsstipendiums seinen Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

1) H. Müller, Physik. Zeitschr. **33**, 731, 1932; H. O. Jenkins, Journ. Chem. Soc., S. 480, 1934; S. Sugden, Trans. Farad. Soc. **30**, 720, 1934; ibid. S. 739.
2) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933 und **35**, 346, 1934; Trans. Farad. Soc. **30**, 729, 1934.
3) van Arkel u. Snoek, Physik. Zeitschr. **35**, 187, 1934; Trans. Farad. Soc. **30**, 707, 1934.
4) C. P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929 usw.
5) J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1679, 1927.
6) H. Müller, Physik. Zeitschr. **31**, 815, 1930; **34**, 689, 1933.
7) Stranathan, Phys. Rev. **31**, 156, 653, 1928.
8) Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum, S. 171 (Springer).
9) H. Müller, H. O. Jenkins, S. Sugden, l. c., ferner M. A. Govinda Rau und B. N. Narayanaswamy, Proc. Ind. Ac. Sciences **1**, 489, 1935.
10) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 39, 1929.
11) O. Fuchs u. H. Donle, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22**, 1, 1933.
12) O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, I B, S. 302 ff.
13) H. Müller, l. c.
14) K. Higasi, Sc. Pap. I. P. C. R. **24**, 57, 1934; Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **13**, 1167, 1934.
15) O. Jenkins, l. c.
16) O. Hassel u. A. H. Uhl, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 187, 1930.
17) K. Higasi, l. c.
18) Helv. Phys. Acta **6**, 68, 1933.
19) Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 589, 1927.
20) Proc. Ind. Ac. Sciences **1**, 498, 1935.
21) H. A. Stuart, Physik. Zeitschr. **35**, 990, 1934.
22) J. D. Bernal, Farad. Trans. **30**, 872, 1934.
23) Hand- und Jahrbuch, l. c.
24) H. Müller, l. c.
25) H. Müller, l. c.; Farad. Trans. **30**, 872, 1934.
26) F. Fairbrother, Farad. Trans. **30**, 862, 1934.
27) H. Müller, Physik. Zeitschr. **35**, 1009, 1934.
28) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 709, 1933.
29) S. Mizushima, Y. Morino u. K. Higasi, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **25**, 159, 1934 und Physik. Zeitschr. **35**, 905, 1934.
30) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100 u. 193, 1935.
31) van Arkel u. Snoek, Physik. Zeitschr. **35**, 194, 1934.
32) Higasi, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **12**, 771, 1933.
33) Snoek, Physik. Zeitschr. **35**, 203, 1934.
34) Smyth u. Walls, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2115, 1931.
35) Smyth u. Walls, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929.
36) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **27**, 58, 1934, und O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 6, I B, S. 425 ff.

Physik. Institut der Universität Leipzig.
Natuurkundig Laboratorium Gent.

(Eingegangen 4. Mai 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Fritz Kluge, Aloys Müllers Philosophie der Mathematik und der Naturwissenschaften. (Studien und Bibliographien zur Gegenwartsphilosophie. Herausgegeben von Priv.-Doz. Dr. Werner Schingnitz.) Mit einer monographischen Bibliographie Aloys Müller und 4 Abbildungen. Gr.-8°. XVI und 104 S. Leipzig 1935. S. Hirzel. Kart. RM 4.20.

Der Verfasser der vorliegenden Monographie hat sich mit Liebe und Sachverstand einer nicht sehr dankbaren Aufgabe angenommen. Aloys Müller sucht in seiner Naturphilosophie die Ergebnisse der modernen Naturwissenschaft so zu deuten, daß sie sich ohne Widerspruch mit seinen sehr viel älteren, letzten Endes aus dem mittelalterlichen Aristotelismus entlehnten und mit einem neukantischen Einschlag versehenen philosophischen Grundanschauungen vereinigen lassen. So unterscheidet er angesichts der Ausschaltung der absoluten Zeit durch die Relativitätstheorie zwischen der „physischen" (wirklichen) und der „physikalischen" (Messungs-) Zeit, von denen die erste alle von den alten Philosophen geforderten Eigenschaften hat, während die zweite allein bei Experimenten in Erscheinung tritt. Der Verfasser stellt den Standpunkt Müllers sorgfältig und klar

dar; an einigen Stellen verbessert er Einzelirrtümer und beweist dabei eine beträchtliche Belesenheit in der neuesten theoretischen Physik.

Der Versuch in einem Anhang, Heisenbergs Vortrag vor der Naturforscherversammlung in Hannover 1934 als Bestätigung der Gedanken Müllers zu deuten, beruht freilich auf einem Mißverständnis; im ganzen wird man trotz der warmen Fürsprache des Verfassers in dieser Art der Naturphilosophie kaum mehr als ein Rückzugsgefecht sehen können.

C. F. v. Weizsäcker.

Enrico Fermi, Molecole e Cristalli. Trattato generale di Fisica (herausgegeben vom Consilio Nazionale delle Ricerche). 8°. 303 S. Mit 49 Abb. Bologna 1934. Nicola Zanchelli Editore. Geb. Lire 50.—.

Das Fermische Buch ist offenbar der zuerst erschienene Band eines geplanten großen Werkes über die ganze Physik. Von seinen drei in sich ziemlich abgeschlossenen Teilen behandelt der erste die Molekeln: Nach einer kurzen Einführung in die chemische Bindung und der Erläuterung der homöopolaren Bindung am H_2 folgt eine knappe, aber das Wesentliche sagende Behandlung der wichtigsten Züge in den Spektren der zweiatomigen Molekeln und ihre Anwendung auf die thermischen Erscheinungen; bei den mehratomigen Molekeln ist nur das allgemeinste gesagt. Der zweite und kürzeste Teil über die Kristalle bringt die einfacheren geometrischen und physikalischen Eigenschaften dieser Körper. Der dritte Teil behandelt die Quantenstatistik: die allgemeinen Gesetze des statistischen Gleichgewichtes in quantisierten Systemen und besonders die Erscheinungen am Gas mit der Bose-Einsteinschen und der Fermischen Statistik, ausklingend in der statistischen Methode für die Verteilung der Elektronen im Atom.

Auf dem engen Raum ist mit didaktischem Geschick überall das Wichtigste an einfachen Beispielen klargemacht. Für einen mit den Grundlagen der Quantenmechanik vertrauten Leser ist das Buch ohne wesentliche Schwierigkeit lesbar. Für die wissenschaftliche Höhe zeugt wohl schon der Name des Verfassers; wesentliche Erkenntnisse auf den dargestellten Gebieten stammen ja von ihm selbst.

F. Hund.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von R. J. Meyer und Erich Pietsch, Systemnummer 35, Aluminium, Teil B, Verbindungen des Aluminiums, Lieferung 2. Gr.-8°. XVI u. 304 S. Mit 32 Fig. 8. Aufl. Berlin 1934. Verlag Chemie G. m. b. H. Kart. RM 49.—.

Die zweite Lieferung der Aluminiumverbindungen (Bearbeiter: G. Nachod, G. Blinoff-Achapkin, R. Sahmen, H. Gruß, W. Siegel, R. Gagarin, I. Leyser, G. Pietsch-Wilcke) umfaßt die Verbindungen von Aluminium mit Silizium, Phosphor und allen metallischen Elementen. Aus diesem reichhaltigen, chemisch, technisch und mineralogisch wichtigen Material seien hervorgehoben: die Aluminiumsilikate und ihr Verhalten beim Erhitzen, Kaolin und Ton, Kryolith, Zeolithe und Permutite sowie die Ultramarine. Alle diese Systeme sind nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, sondern vor allem ausgiebig nach den physikalisch-chemischen Bedingungen ihrer Entstehung und ihres Verhaltens besprochen.

Schwab.

NACHRICHTEN.

Vom 4.—6. Juni 1935 veranstaltet der Verein Deutscher Ingenieure in Verbindung mit der 25 Jahrfeier der Technischen Hochschule Breslau und der 73. Hauptversammlung des Vereins unter dem Vorsitz des Beauftragten für Technik und deren Organisationen Generalinspektor Dr.-Ing. Todt den ersten **Tag der Deutschen Technik** unter dem Leitwort: „Technik ist Dienst am Volk".

Der Nationalsozialistische Bund Deutscher Technik, Reichsgemeinschaft der technisch-wissenschaftlichen Arbeit Berlin NW 7, Ingenieurhaus, ruft anläßlich der Reichswoche ohne Lärm vom 6.—12. Mai die Physiker auf, die Grundlagen einer quantitativen Lärmbekämpfung durch Feststellung der physikalischen Gesetze der Schallausbreitung und Schalldämpfung zu erweitern.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Helmut Hönl für theoretische Physik.

Ernannt: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Jena Dr. Georg Joos zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Göttingen, der ord. Professor an der Universität Greifswald Dr. Walter Hückel zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Universität Breslau, Regierungsrat Dr. Richard Vieweg, Vorsteher des Hochspannungslaboratoriums an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin zum ord. Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt, der ord. Professor der organischen und pharmazeutischen Chemie an der Universität Szeged Dr. Tiburtius Széki zum ord. Professor der Chemie an der Pázmány-Péter-Universität Budapest, der a. o. Professor an der Universität Breslau Dr. Hans Bartels zum ord. Professor der theoretischen Physik an der Technischen Hochschule Hannover, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Georg Feigl zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Breslau, der a. o. Professor an der Universität Tübingen Dr. Kurt Fischbeck zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Heidelberg, der Dozent für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Erich Hückel zum a. o. Professor ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Chemie an der Universität Hamburg Dr. Paul Rabe, der ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Julius Precht.

Gestorben: Der a. o. Professor der angewandten Mathematik an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Richard Neuendorff, der ord. Professor für Industriechemie an der Universität Istanbul (früher am Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie) Dr. Reginald Oliver Herzog, der frühere a. o. Professor für allgemeine Chemie insbesondere Maltechnik an der Technischen Hochschule in München Geh. Regierungsrat Dr. Alexander Eibner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig, DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.